



ПРОБЛЕМА РТУТИ В УГЛЯХ*

Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович
yudovich@geo.komisc.ru

С. н. с.
М. П. Кемпус

1. Из истории открытия

Первое упоминание о наличии ртути в углепродуктах принадлежит англичанину В. Киркби, который в 1927 г. нашел в каменноугольной смоле Hg в концентрации 1:7000000, т. е. около 0.15 г/т. В дальнейшем А. Шток и Ф. Кукюль обнаружили ртуть в угольной саже дымоходов (28 г/т) и впервые определили Hg в углях Англии (0.012 г/т), Саарского (0.008 г/т) и Рурского (0.010 г/т) бассейнов Германии, найдя в отдельных образцах до 0.022 г/т Hg. Промелькнуло сообщение о находке в германских углях киновари.

В 1946 г. в саже из дымохода московской котельной, работавшей на донецких углях, А. А. Сауков обнаружил 41 г/т Hg [9]. Эта высокая цифра осталась незамеченной, в результате роковая ртутеносность углей Донбасса привлекла к себе внимание лишь спустя два десятилетия!

Изученность ртути в углях остается низкой, причем почти все заслуживающие доверия данные получены только в последние декады XX в. Дело в том, что анализ золы углей на ртуть не имеет смысла, так как до 90 % Hg улетучивается при озолении. В то же время эмиссионный спектрографический анализ углей на ртуть без озоления также может приводить к большой потере ртути, на что указывал основатель геохимии ртути в СССР — А. А. Сауков [9].

2. Особенности анализа

Как указано в новейших источниках [19], существующие стандартные методы определения ртути в твердой фазе (ASTM D-3684) и в газовой фазе (EPA 28, EPA 101 A, Ontario Hydro Method, MESA, mercury speciation adsorption) недостаточно точны (ASTM) трудоемки и дороги (Ontario). Например, единичное определение Hg в дымовых газах непосредственно в трубе ТЭС обхо-

дится в 30 тыс. долларов (!), трудно воспроизводимо, к тому же и опасно (работа на высоте).

Наилучшим считают метод определения ртути в твердых фазах (исходном угле и любых отходах, как зольных, так и сульфатных) — EPA-7473. Газовую эмиссию определяют по разности. Для анализа используют стандартный прибор — DMA-80 a (direct mercury analyser, Milstone, Inc.).

Навеска образца 0.75 г в керамической лодочке высушивается при 120 °С и затем разлагается при 750 °С в кварцевой трубчатой печи. Пары ртути переносятся постоянным током воздуха в термостатированную центральную часть печи с катализатором, где происходит окончательный переход газообразной ртути в элементарную форму. Затем ртуть количественно поглощается (амальгамируется) на золотой проволоке, после чего отгоняется и определяется путем атомно-абсорбционного анализа. Метод недорогой, чувствительный, точный и экспрессный — одно определение занимает около 5 мин [19].

3. Особенности геохимии ртути в зоне гипергенеза

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/м³ (над Европой

и Сев. Америкой) и около 2 нг/м³ — над Атлантикой. В Южном полушарии атмосферный фон ртути заметно ниже — 1.3 нг/м³, что явно отражает влияние антропогенных потоков ртути. 90 % атмосферной ртути представлено парами Hg⁰, а остальное — по-видимому, Hg²⁺ и метилртутью. Фоновое содержание метилртути в атмосфере колеблется в диапазоне трех порядков — от 0.005 до 1.3 нг/м³ [21].

Содержание взвешенной (в составе пыли) атмосферной ртути на порядки ниже, чем парообразной и измеряется пикограммами на грамм**. Так, в сельской местности Вермонта и региона Великих Сев. Озер фиксировалось содержание взвешенной ртути от 9.4 до 22.4 пг/м³, а в Детройте (downtown) — в среднем 94 пг/м³. От 60 до 100 % всей этой ртути приходилось на тонкую фракцию с диаметром частиц меньше 2 мкм [21]. Соответственно концентрациям изменяется и процентный вклад взвешенной ртути в валовое ее содержание в атмосфере: в удалении от промзон она составляет 4.48 ± 1 %, а поблизости от мест эмиссии (ТЭС и сжигание бытовых отходов) — втрое больше, 15.3 ± 3.3 % [21].

В большинстве природных вод содержания Hg очень низки. Так, в болотных водах умеренно-влажного климата (средняя минерализация 89.5 мг/л и pH = 5.7) среднее содержание (кларк) ртути, по оценке С. Л. Шварцева, составляет 58 нг/л (т. е. 0.058 мкг/л) [11, с. 109]. Содержание ртути в дождевой воде составляет 2—20 нг/м³, но отмечались и пиковые значения до 90 нг/м³; содержания метилртути на несколько порядков ниже, от 0.05 до 0.6 нг/м³ [21].

Попадая в воду и взаимодействуя с растворенным ОВ, ртуть образует прочные растворимые комплексы. В водах с низкой минерализацией основным соединением Hg с ОВ считают

* Доклад на годичной сессии Института геологии Коми НЦ УрО РАН, сделанный 17 февраля 2004 г. Большинство ссылок на литературу здесь опущено. Полностью данный очерк будет опубликован в книге авторов “Токсичные элементы-примеси в углях”, в настоящее время находящейся в издательстве “Наука” (Екатеринбург) и намеченной к выпуску в 2005 г.

** Пикограмм — 10⁻¹² г.



ион метилртути HgCH_3^+ , обладающий высокой подвижностью, а также гидроксиметилртуть CH_3HgOH . Для формирования метилртути достаточно наличия в растворе ионов Hg^{2+} и метильных радикалов $(\text{CH}_3)^\cdot$. Последние могут иметь разные источники, среди которых особо важен бактериальный: *“...выход метилртути положительно коррелирует с общей микробиологической активностью среды. Стерилизация образцов на порядки снижает скорость метилирования... Кроме того... скорость образования диметилртути в несколько тысяч раз ниже скорости образования метилртути”* [8, с. 17]. В природных водах наиболее важным донором метильных групп являются фульвокислоты (ФК) и гуминовые кислоты (ГК), причем для метилирования ртути оптимальны околонейтральные значения pH в интервале 6—8, в котором сильно возрастает ионизация ГК или ФК. В анаэробных сероводородных средах с метилированием сильно конкурирует реакция образования нерастворимого сульфида HgS . Свойства метилпроизводных ртути существенно различаются. Диметилртуть при $\text{pH} > 7$ легко испаряется из воды, тогда как *монометилртуть* при $\text{pH} < 7$ остается в растворе и, вследствие своей способности проникать через клеточные мембраны и блокировать ферменты, оказывается главным токсикантом [8, с. 18].

По современным оценкам кларк Hg в осадочных породах (0.03—0.06 г/т) существенно выше, чем в изверженных породах. Этот избыток Hg в стратосфере почти в точности равен ее избытку в гидросфере и, согласно А. А. Саукову, есть результат мощного поглощения Hg дисперсными фазами, в основном глинистым веществом осадков [9]. Из других природных сорбентов, сильно концентрирующих Hg , в первую очередь следует выделить гидроксиды железа и гумусовое ОВ. Сорбция Hg на гидроксидах железа эффективна в области pH 7—8, при которых большая часть ртути находится в форме $\text{Hg}(\text{OH})_2$ [17].

Исследование гумусовых веществ, выделенных из поверхностных вод Англии с помощью техники гель-фильтрации, показало, что более 90 % всей ртути в них находится в форме прочного комплекса с гумусовым ОВ. При этом константа устойчивости этого комплекса ($\log K_0$, $\text{pH} = 8.0$) на много порядков

выше, чем для других двухвалентных ионов, даже для меди: соответственно 18.3 и 7.85 [34].

Вообще, Hg^{2+} среди всех двухвалентных ионов выделяется самым мощным сродством к гумусовому ОВ. Даже при концентрациях $\text{Hg}^{2+} 0.5 \cdot 10^{-5}$ М в сильно кислой среде происходит 85 %-е извлечение ртути на геле ГК, тогда как в аналогичных условиях извлечение Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} не достигает и 10 %. Подщелачивание среды уже при $\text{pH} = 4.7$ приводит к полному извлечению Hg^{2+} из раствора даже при концентрации её 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^{2+} и девяти других металлов, ртуть выигрывала конкуренцию за активные места на поверхности геля ГК: концентрации Hg в ГК нарастали, а других металлов — снижались [30].

Как показано в работах московских геохимиков, геохимические функции ФК и ГК в отношении ртути противоположны: ФК реализуют транспортную функцию, а ГК — барьерную. Было экспериментально установлено, что при взаимодействии 15—30 мл темной воды р. Москвы, содержащей ФК (19—310 мкг/мл) с Hg^0 (40.6 мг) и HgS (20 мг), образуются высокомолекулярные комплексы состава $\text{Hg}:\text{ФК} = 1:1$ с константой устойчивости $3.6 \cdot 10^7$. *“Образование прочных фульватных комплексов приводит к резкому увеличению растворимости ртути... и, следовательно, к увеличению миграционной способности ртути в объектах окружающей среды”* [3, с. 274]. В то же время в опытах по взаимодействию 40 мл $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (4.456 мг/мл) с торфяной ГК (100 мг) при $\text{pH} = 3$ в течение от 3 час до 20 сут достигались фантастические концентрации Hg — 350—370 мг/г ГК, т. е. 35—37 %! Хотя столь низкие pH в природных торфяниках нереальны, эти данные все же ярко иллюстрируют исключительную эффективность ГК в качестве геохимического барьера для Hg^{2+} .

К сожалению, иммобилизация ртути путем прочного комплексирования Hg^{2+} с ГК не полностью избавляет биосферу от опасности ртутного отравления. Дело в том, что ГК способна восстанавливать Hg^{2+} до элементарной Hg^0 , что ведет к десорбции ртути из гумусового ОВ и к возвращению её в по-

чвенные и другие растворы. Так, было экспериментально показано, что почвенная ГК медленно восстанавливает Hg^{2+} из раствора HgCl_2 до элементарной формы Hg^0 : за 290 час опыта при $\text{pH} = 6.5$ было восстановлено почти 33 % ртути. Изучение механизма взаимодействия Hg^{2+} с ГК методом электронно-спинового резонанса показало, что донором электронов являются свободные радикалы ГК [16]. Еще более активным восстановителем ртути является почвенная ФК, которая имеет стандартный потенциал 0.5 В. при $\text{pH} = 2$, в растворе ФК ртуть на 100 % представлена формой Hg^0 , а при $\text{pH} 5.5$ —8 в такой форме находится около 30 % всей ртути [42].

Как показали томские геохимики, изучавшие растения и торфы Большого Васюганского болота [2, с. 209—212], содержания Hg в растительности колеблются без видимой зависимости от таксономического состава или обилия питания. Существенно, что содержания Hg в торфе значительно выше, чем в растительности. Трудно это объяснить иначе, как добавкой сорбционной ртути — фракции $\text{Hg}_{\text{сорб}}$. Способность торфов (как и почвенного гумуса) к мощному поглощению ртути хорошо известна. Например, в субтропическом торфянике Окефеноки (ЮВ штата Джорджия) установлены высокие содержания Hg : 0.19 г/т в маршевом торфе (проточный торфяник) и 0.60 г/т — в топяном торфе [22]. Эти содержания не уступают тем, что установлены в углях.

4. Оценка угольного кларка ртути

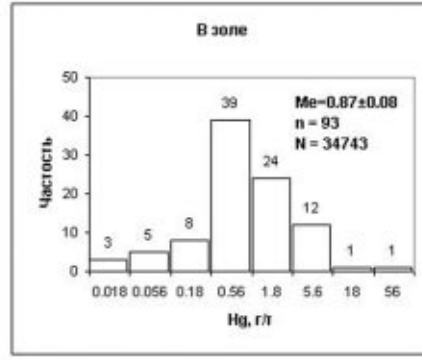
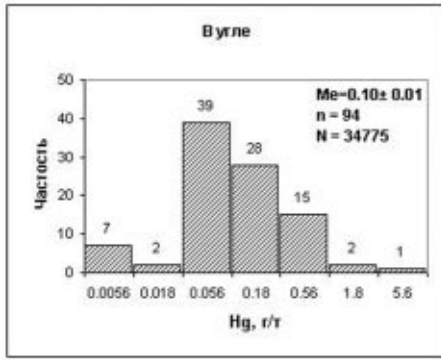
В 1985 г., при составлении сводки по элементам-примесям в углях, ввиду малочисленности имевшихся тогда данных и с учетом того, что ртутьносные угли анализировались гораздо чаще, чем угли с фоновыми содержаниями Hg , кларки ртути были нами оценены весьма приблизительно: 0.1—0.2 г/т для бурых и ~0.3 г/т для каменных углей, с неопределенной погрешностью.

В 2004 г. М. П. Кетрис произвела расчет новых угольных кларков ртути на основании около 90 выборок для каменных углей (около 48.6 тыс. анализов) и 48 выборок для бурых углей (около 3.6 тыс. анализов) (см. рисунок):

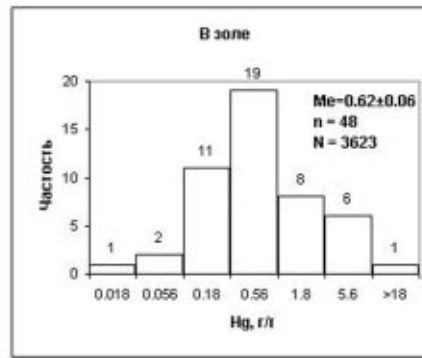
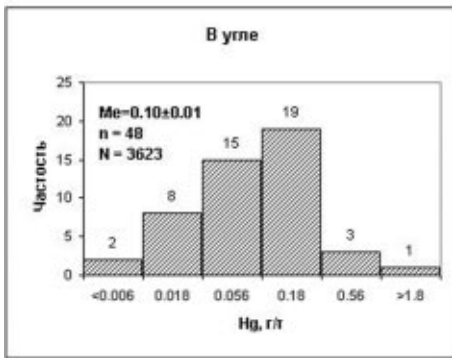
каменные угли: 0.10 ± 0.01 г/т (уголь) и 0.88 ± 0.08 г/т (зола);

бурые угли: 0.10 ± 0.01 г/т (уголь) и 0.58 ± 0.06 г/т (зола).

Каменные угли



Бурые угли



Частотное распределение ртути в углях мира

N — число анализов, n — число выборок, Me — медианное содержание

Таким образом, в пределах точности расчетов кларки ртути для каменных и бурых углей не различаются, но золы каменных углей в среднем богаче ртутью, чем золы бурых.

Если пронормировать среднее содержание какого-то элемента в золе угля (зольный кларк) по его кларку в осадочных породах, то получим важнейшую геохимическую константу (КК — кларк концентрации, по Вернадскому), которую ранее мы именовали коэффициентом типоморфности, а теперь называем (более правильно) — коэффициентом углефилльности. Коэффициент углефилльности количественно выражает эффективность действия угля как геохимического барьера для данного элемента.

Зольный КК ртути, по данным расчетов 1985 г., получался неопределенным, но не меньше 5—10 [15, с. 211]. По данным нового расчета кларка (принимая кларк ртути в осадочных породах равным 0.05 г/т), зольный КК (коэффициент углефилльности) получается еще более высоким: $0.75 \text{ г/т} / 0.05 = 15$. **Таким образом, Hg аттестуется как высокоуглефилльный элемент**, в чем нет ничего неожиданного, учитывая ее мощное сродство к гумусовому ОВ и сильные сульфофильные свойства.

5. Ртутеносные угли

Уже в 1985 г. было обнаружено, что частотный график распределения содержания Hg в углях характеризуется правой асимметрией, вследствие наличия в общей совокупности углей с аномально высокими содержаниями Hg, превышающими кларк на 1—2 порядка [15, с. 165]. В настоящее время такие угли установлены в России, Украине, Германии, Китае, США и в ряде других стран.

Так, в миоценовых Ge-носных бурых углях Ханкайского бассейна в Приморье [41] содержание Hg иногда достигает 10—15 г/т. Например, в углях Шкотовского месторождения (Угловский бассейн) по отдельным пробам установлены аномалии Hg на уровне 6—8 г/т [10, с. 173]. В тех углях, которые обнаруживают признаки благороднометаллической минерализации, наблюдается геохимическая ассоциация Hg-Sb(As)-Tl [40], характерная, как известно, для месторождений золота карлинского типа.

Особое внимание привлекает **донецкий ртутный феномен**. Ртутеносности углей Донбасса посвящена значительная литература, которую призвана была обобщить книга А. Г. Дворникова и С. И. Кирикилицы с одноименным названием [5], опубликованная в

1987 г. К сожалению, качество обобщения невысокое; хотя в книге содержится масса аналитической информации, но последняя дана зачастую в хаотической форме с многочисленными лакунами. Как можно понять из книги, в Донбассе выделено четыре *ртутеносные зоны*, называемые: Центральная, Щетово-Гуковская, Северная и Макеевско-Амвросиевская. Наиболее обогащены ртутью угли Центральной зоны, поскольку именно здесь располагаются Никитовские ртутные месторождения и полиметаллические проявления Нагольного кряжа, с широкими ртутными ореолами во вмещающей угленосной толще.

На основе тысяч анализов углей, во всех зонах или районах Донбасса, выделенных либо по содержаниям ртути в угленосной толще, либо по географическому признаку (Восточный, Южный, Северный Донбасс), в распределении Hg усматривается *полиmodalность*: наряду с фоновыми содержаниями Hg имеются аномальные и резко аномальные. Первые связывают с “рассеянной ртутной минерализацией”, вторые — с “обогащенной ртутной минерализацией”. Усматривается также общий тектонический контроль ртутеносности углей: в антиклинальных структурах геохимический фон ртути выше, чем в синклиналих и гораздо выше — процентная доля геохимических аномалий.

Наиболее обогащены ртутью угли Центральной зоны. Здесь располагается крупный линеймент глубинного заложения (не менее 40—45 км) — Центрально-Донецкий разлом, находящийся в осевой части Главной антиклинали Донбасса. Этот линеймент и оперяющие его нарушения послужили проводниками ртутеносных гидротерм в угленосную толщу (главным образом — среднекарбонového возраста). В результате, *фоновые содержания* Hg в антрацитах Центральной зоны составляют 0.06—0.07 г/т, тогда как геохимический фон Hg в Восточном Донбассе составляет 0.025 г/т, в Западном Донбассе — 0.008 г/т, а в Южном Донбассе еще меньше — 0.004 г/т. На втором месте по ртутеносности стоят угли Северной зоны, где располагается другая крупная антиклинальная структура Донбасса — Северная антиклиналь. Здесь, в южной части антиклинали, фоновые содержания Hg в антрацитах достигают даже 0.09 г/т.



Аномальные содержания Hg, отвечающие “рассеянной минерализации”, обычно попадают в интервал 0.10—0.50 г/т, а резко аномальные, отвечающие “обогащенной минерализации”, — превышают 1 г/т, и, например, в Восточном Донбассе составляют в среднем 2.6 г/т. Судя по приведенным в указанной книге [5] таблицам, в Центральном Донбассе они могут быть еще выше. Действительно, по данным, любезно предоставленным нам проф. Б. С. Пановым (г. Донецк), в углях Центрального (Горловского) углепромышленного района Донбасса даже среднее содержание ртути в 12 раз выше кларка (1.21 г/т), а максимальное достигает фантастической цифры — 30 г/т!

На площади Никитовского рудного поля в углях с макроскопической кинноварью содержание Hg достигало фантастической величины — 1 % [4], а среднее содержание Hg по свитам C_2^3 и C_2^6 ЮВ Донбасса, выведенное по анализам около 600 проб, составило 1.25 г/т [6]. По данным анализов 24 образцов из десяти современных действующих шахт Донбасса, содержания Hg составили от 0.02 до 3.5 г/т (пласт “h₅ нижний”, шах. Глубокая, Донецко-Макеевский район), причем в шести образцах содержания Hg превышали 1 г/т. Но даже на этом фоне выделяются мощные аномалии Hg в четырех образцах, отобранных из пластов g₂, h₆ и h₁₀ на двух заброшенных шахтах в пределах Никитовского рудного поля: от 12.8 до 25.5 г/т Hg! [31].

Поскольку на Украине ни при добыче руд, ни при бытовом сжигании ртутеносных углей никто не заботился об экологии, широкое рассеяние Hg в атмосфере, почвах и водах породило к настоящему времени тяжелейшие экологические проблемы [31]*.

6. Формы нахождения ртути в углях

Данные гипергенной геохимии Hg показывают, что в углях можно ожидать присутствия по крайней мере трех форм ртути: в составе глинистого вещества и ОВ, т. е. Hg_{сил} и Hg_{орг}, и в составе сульфидов, т. е. Hg_{сульф}. В генетическом отношении валовое содержание Hg может складываться из фракций: биогенной (Hg_{био}), сорбционной (Hg_{сорб}), терригенной или вулканогенной

(Hg_{клас}) и диагенетической или эпигенетической (инфильтрационной).

При обогащении углей в концентрации переходит 50—60 % Hg, остальное рассеивается в хвостах, шламах и промпродукте. Очевидно, что ртуть в концентратах представлена аутигенными формами — органической Hg_{орг} и микроминеральной пиритной — Hg_{пир}. Эти две формы ртути являются доминирующими; их соотношение и определяет распределение Hg в угле. И лишь в таких аномальных углях, как минерализованные донецкие, китайские (в провинции Гуйчжоу) и некоторые аппалачские, в балансе форм ртути могут присутствовать и такие экзотические формы, как ртуть самородная (Hg⁰), ртуть в составе киновари (HgS) и клаусталита (PbSe).

7. Факторы распределения ртути

Распределение ртути обычно контролируется двумя свойствами углей — зольностью и сернистостью, причем для углей малозольных, бедных терригенной золой, увеличение зольности может быть эквивалентным нарастанию сернистости в форме пирита.

Вид зависимости “зольность — содержание Hg в угле” определяется балансом виртуальных (генетических) фракций ртути. Если доминирует ртуть в составе кластогенной золы, то зависимость в угле близка к линейной, а если существенен вклад аутигенной сорбционной фракции (имеющей модалные формы Hg_{орг} или Hg_{сульф}), то линейная зависимость ослабевает, осложняясь сорбционным оптимумом, а для золы проявляется характерная для всех углефильных элементов негативная корреляция в координатах “зольность — содержание Hg в золе” [13].

При прочих равных условиях везде четко проявлена эмпирическая закономерность: чем выше сернистость углей, тем выше в них содержание ртути. Эта связь обусловлена тем, что пирит является, как правило, не только главным концентратом, но и главным носителем ртути, т. е. пиритная ртуть дает наибольший вклад в валовое содержание ртути.

8. Вопросы генезиса ртути в углях

Теоретически вполне возможно как сингенетическое, так и эпигенетическое накопление ртути в углях.

Углеобразующие торфяники могли бы обогатиться ртутью в двух ситуациях: (а) если в них разгрузались ртутеносные термальное воды или попадала ртутеносная пирокластика; (б) если в них формировался сингенетичный пирит, который мог концентрировать ртуть из окружающей среды.

8.1. Вулканогенное обогащение

До недавнего времени мы не знали примеров углей с таким типом накопления ртути, но последние публикации российских и канадских исследователей показывают, что вулканогенное накопление Hg в углях — вполне реально.

Так, в угленосной толще Минусинского бассейна отмечено некоторое накопление ртути в породах с примесью пирокластики, на основании чего томские геохимики допускают “возможность привноса ртути в результате пеплопадов. В последнем случае не исключено и более позднее обогащение проницаемых горизонтов туффов вследствие их аргиллизации” [1, с. 170].

В суббитуминозных меловых углях Альберты, на фоне общей тенденции позитивной корреляции “Hg — зольность” резко выделяется аномалия Hg в бентоните, образующем 3.5-см партинг в пласте общей мощностью 94.5 см. При средневзвешенном содержании Hg по пласту, с исключением бентонита, всего лишь 0.014 г/т, в бентоните содержание ртути выше в 90 раз — 1.270 г/т [26]. Очевидно, что эта аномалия имеет вулканогенную природу, что согласуется с давно установленными нами фактами мощных аномалий Hg в прослоях туфов среди морских черных сланцев Пай-Хоя и севера Урала [14].

8.2. Обогащение пачек сернистых углей

Имеются многочисленные примеры накопления Hg в приконтактных пачках угольных пластов, сингенетично обогащенных пиритом.

Например, на контакте мощного (~21 м) палеоценового угольного пласта Wyodak (или Roland) в шт. Вайоминг с породами кровли фиксируется аномальное накопление Hg в слоях зольного угля ($A^d = 13.2—39.9\%$) — 0.37—0.66 г/т, тогда как в нижележащих пачках

* Весьма примечательно, что эта совместная американско-украинская работа выполнялась по гранту НАТО! (NATO Science Program Collaborative Linkage Grant 977829). Итак, пока у нас в России продолжается милитаристско-бюрократическая истерика по поводу “опасности расширения НАТО на Восток”, вкуче с перманентными стенаниями по поводу обнищания фундаментальной науки, деловитые украинцы, без излишнего шума, финансируют свою науку за счет той же НАТО!



пласта среднее содержание Hg составляет всего 0.05 г/т [25]. Примерно такая же картина наблюдается и в припочвенной контактной зоне. Поскольку аналогично распределяется в пласте и S, то такую картину следует связывать с диагенетической сульфат-редукцией и осаждением сульфидов на геохимическом барьере торф/осадок.

8.3. Эпигенетическое накопление

Можно думать, что в гидротермальном эпигенезе возможно обогащение углей ртутью в трех вариантах: а) появление в углях эпигенетических ртутьсодержащих сульфидов (в том числе и собственных минералов ртути); б) поглощение ртути сингенетическим пиритом из парогазовой фазы; в) сорбция ртути из гидротермального раствора на угольном ОВ.

Как уже отмечалось выше, в Донбассе почти все аномалии ртути связаны с гидротермальной минерализацией, которая более детально изучалась на Никитовских месторождениях и в южном крыле Северной антиклинали. Украинские геологи допускают, что гидротермальная активность совпала во времени с угольным метаморфизмом и даже была с ним связана генетически. Эпигенез ртути доказывается ее парагенезисом с другими рудными элементами, входящими в состав явно поздних сульфидов (Pb, Zn, Sb, As, Ag), а также чрезвычайной неравномерностью распределения Hg в пиритах, которое контролируется поздними тектоническими нарушениями, а не какими-то первичными (фациальными) факторами.

Примеры Донбасса (Никитовское рудное поле) и Аппалачей (бас. Варриор), отчасти и бассейна Иллинойса показывают, что фактором эпигенетической ртутеносности углей являются низкотемпературные гидротермальные процессы, связанные или не связанные с угольным метаморфизмом. Это дает основание для прогноза ртутеносности углей во всех областях, где есть проявления ртутной минерализации [7, с. 55].

9. Поведение ртути при сжигании углей

Ртуть обладает уникальными особенностями: низкой температурой плавления (минус 38.9 °С) и высокой упругостью паров (кипит уже при $T = 356.66$ °С) — 0.25 Па ($= 0.25 \cdot 10^{-5}$ бар). Это значит, что при температурах горе-

ния угля ртуть может находиться только в виде паров элементарной ртути Hg^0 ; конденсация ее паров начинается ниже ~ 357 °С, а конденсация таких соединений, как Hg_2Cl_2 (каломель) и $HgCl_2$ (сулема), — при 384 и 302 °С.

Вследствие таких свойств, важнейшей технологической особенностью ртути является, конечно, ее летучесть. Согласно экспериментальным данным, вынос Hg в газовую + аэрозольную фазы из высокотемпературной зоны топки составляет для пылеугольных топок с сухим шлакоудалением ($K_{ш} = 0.07$) 98—99 % [12, с. 193]. Хотя для топок другого типа данные отсутствуют, можно думать, что независимо от конструкции топки и режима сжигания ртуть почти нацело уходит в летучие продукты.

Дальнейшая судьба ртути в топках ТЭС определяется как составом исходного угля, так и особенностями режима сжигания. В этой области ведутся интенсивные исследования: теоретические, с помощью термодинамического моделирования, лабораторные и полупромышленные на пилотных установках [29] и аналитические — путем исследования (включая мониторинг) содержания Hg в зольных отходах ТЭС [19, 20, 23, 24, 39] и в дымовых газах, включая газы, выбрасываемые в атмосферу [37].

10. Проблемы экологии, возникающие при сжигании углей

По заказу Конгресса США, могущественная организация, пользующаяся огромным влиянием в США — Агентство по защите окружающей среды (U.S. EPA) в 1998 г. подготовило Конгрессу два доклада, касающихся ртути в углях: “Study of Hazardous Air Pollutant Emission from Electric Utility Steam Generating Units” и “Mercury Study Report to Congress”. Выводы этих докладов сводились к тому, что **атмосферная эмиссия ртути от углесжигания, на долю которой приходится 46 % от ежегодной эмиссии в количестве 143.5 т, представляет реальную угрозу здоровью населения США**. В докладах констатировалось, что пока не существует экономически приемлемых (cost-effective) технологий снижения эмиссии из труб ТЭС и что необходимы эффективные научные исследования в этом направлении [32, с. 1798].

Из обширных материалов, относящихся к этой теме (только в США разра-

боткой ее занято несколько крупных исследовательских институтов), остановимся на четырех вопросах, касающихся **снижения атмосферной эмиссии ртути при сжигании углей на ТЭС**:

(а) как влияет хлорность углей; (б) как влияет недожог угля; (в) что дает применение систем обессеривания дымовых газов — скрубберов; (г) что дает введение сорбентов в дымовой тракт.

Для понимания дальнейшего достаточно знать некоторые элементарные сведения об углесжигании.

1. Преобладающим способом сжигания углей на современных ТЭС является пылеугольный — уголь, измельченный примерно до 0.05 мм, вдувается в топку потоком подогретого воздуха и за доли секунды сгорает.

2. При таком способе в зольных отходах сжигания доминирует уносимая с горячими дымовыми газами летучая зола (**зольный унос** — fly ash), на долю которой приходится 75—80 % всего исходного неорганического вещества угля; и лишь 20—25 % составляет **золошлак** (bottom ash), который остается в топке и представляет собой смесь золы и шлака (шлак — это расплавленная зола, содержащая ряд новообразованных силикатных и оксидных фаз).

3. Зольные уносы на 97—99 % улавливаются в системах золоочистки дымовых газов (циклоны, рукавные фильтры и наиболее распространенные — электростатические фильтры). В дальнейшем все зольные отходы направляются по пульпопроводам в золохранилища (пруды-отстойники). Таким образом, экологическая проблема ртути отчасти “переносится с небес (атмосферная эмиссия) на землю” — ибо ртуть, уловленная в зольных отходах, может отравлять воды, почвы и растительность в окрестностях ТЭС. Это — отдельная проблема, и здесь мы ее не касаемся, ограничиваясь только атмосферной эмиссией ртути.

4. Кроме того, современные ТЭС оборудуются системами подавления оксидов азота (NO_x) и сероочистки дымовых газов — так называемыми **скрубберами** с CaO, $CaCO_3$, иногда с $CaMg(CO_3)_2$. В этих скрубберах SO_2 из газа связывается в гипс или полугидрат. Оказывается, скрубберы весьма способствуют переводу ртути из газовой фазы в гипсовые отходы.

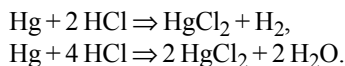
5. Форма Hg^0 в дымовых газах беспрепятственно уходит в дымовые тру-



бы ТЭС и выбрасывается в атмосферу. Единственный путь снижения атмосферной эмиссии ртути — ее окисление по схеме: $\text{Hg}^0 \Rightarrow \text{Hg}^{2+}$. Только эта Hg^{2+} может сорбироваться в зольном уносе (на поверхности углеродных, силикатных и сульфатных фаз), а также — в скрубберных гипсах.

10.1. Влияние хлорности углей

Давно известно, что хлор — технологически вредная примесь в углях, ибо при сжигании угля в топках ТЭС обязательно образуется HCl , корродирующая металлические стенки котлов и дымового тракта. Однако ртуть — еще более грозная примесь в углях. Неожиданно возникла парадоксальная ситуация: вредный хлор оказался “полезным” — для перевода ртути из газовой фазы в твердую! Дело в том, что поскольку в зольных уносах поглощается главным образом HgCl_2 , формирование которой в дымовых газах определяется наличием количества HCl , то хлорность сжигаемых углей является важным фактором улавливания ртути в уносах! Известно, что конверсия $\text{Hg}^0 \Rightarrow \text{Hg}^{2+}$ в форме HgCl_2 начинается при снижении температуры дымовых газов до 800°C и протекает в ходе по меньшей мере двух реакций:



При снижении температуры до 140°C , HgCl_2 начинает конденсироваться на частицах уноса. Кроме того, при таких температурах HgCl_2 может и непосредственно сорбироваться из газовой фазы. Поэтому, чем больше в углях хлора (и соответственно — выше концентрация HCl в дымовых газах) — тем больше поглощение ртути в уносе [36].

10.2. Влияние недожога

Содержание в золе “недожога”, измеряемого аналитическими показателями — процентным содержанием $S_{\text{орг}}$ или потерь при прокаливании (ппп — LOI, т. е. loss on ignition), является одним из важнейших факторов фиксации ртути в уносах, поскольку ококсированные частицы несгоревшего угля способны эффективно сорбировать ртуть из дымовых газов. Более того, этот “естественный” сорбент (в отли-

чие от дорогого продажного активированного угля, специально инжес-тируемого в дымовой тракт) под воздействием кислых горячих газов способен “модифицироваться” (сульфидироваться, хлорироваться), т. е. приобретать дополнительную способность к хемосорбции ртути из дымовых газов. В частности, с помощью новейшей методики XAFS-спектроскопии недавно было показано, что адсорбированная на углеродистых частицах уноса ртуть едва ли дает простые соединения типа HgS или HgCl_2 , но скорее на поверхности частиц уноса формируется смешанная фаза состава $\text{HgS}_x\text{Cl}_{2(1-x)}$ [28].

Обобщение данных о поглощении Hg в уносе электрофильтров (при сжигании битуминозных углей востока США) выявляет линейную зависимость этой величины от содержания недожога, измеряемого величиной потерь при прокаливании (LOI). Например, при значениях LOI до 10 %, количество захваченной уносом ртути не превышает 20—30 %. Если же LOI достигали 30 %, то поглощалось больше 50 % ртути [39, с. 280].

Последние исследования [27] показали, что переоборудование котлов ТЭС с целью снижения эмиссии NO_x ведет к существенному увеличению недожога в уносах. Хотя это ухудшает качество уносов как цементного сырья, зато благоприятно для более полного улавливания в них ртути.

10.3. Применение скрубберов

Как указано в публикациях Департамента энергии США (U.S. DOE), мировая практика применения скрубберов на ТЭС доказала снижение содержания серы в дымовых газах на 95 %, так что никаких дискуссий (применять или не применять скрубберы) уже не требуется — это насущная экологическая необходимость [24]. Тем не менее стоит отметить, что даже в такой развитой стране, как США, в 1998 г. из 301 ГВт потребленной мощности ТЭС (dependable capacity), только ТЭС, производящие 84 ГВт (28 %) были оборудованы скрубберами сероочистки [20, с. 316—317].

Прямой мониторинг газовой фазы показывает, что во влажных скрубберах из газа поглощается 50—70 % ртути. В част-

ности, на голландских ТЭС дымовые газы на входе в скрубберы содержали в среднем 4.1 мкг/м^3 Hg , а на выходе из скрубберов — только $1\text{—}2 \text{ мкг/м}^3$ Hg [36]*.

Исследование на шести энергоблоках (пять коммунальных и один промышленный), использующих пылеугольное (четыре), циклонное (один) и слоевое (один) сжигание, показали, что комбинация электрофильтров со скрубберами обеспечивает удаление из дымовых газов в среднем $67 \pm 6\%$ всей ртути (от 56 до 75 %, в зависимости от системы сжигания) [24].

10.4. Применение сорбентов

Применению сорбентов для поглощения ртути из дымовых газов уделяется значительное внимание [29, 33, 35, 38, 43]. Однако единства мнений в этом вопросе нет. Технологически проще вводить сорбенты перед системами золоулавливания, но это ухудшает поглощение ртути ввиду все еще высокой температуры дымовых газов и присутствия в них восстановителей. С другой стороны, введение сорбентов после систем золоочистки [18, 20] потребует установки дополнительных фильтров. В обоих вариантах требуется применять водный спрей для охлаждения дымовых газов. Эта технология подробно разобрана в обзоре Брауна и др. [20].

В недавнем обзоре экспериментальных работ с применением новейших спектроскопических методик XAFS и XANES было показано, что поглощение ртути из дымовых газов на любом твердом сорбенте имеет три особенности [29]: (а) поглощение безусловно имеет характер хемосорбции, а не физической адсорбции (в рентгеновских спектрах нет никаких свидетельств связей Hg-C); (б) сорбируется только форма Hg^{2+} , но не Hg^0 ; (в) поэтому активными центрами могут служить, в сущности, любые анионные группы на поверхности любого сорбента (не обязательно углеродистого), способные окислить Hg^0 — в частности, содержащие J, Cl, S, O, и даже, по-видимому, Se. Ф. Хуггинс отмечает: “Данные XAFS-спектроскопии для S и Cl... показывают, что поверхность углерода легко модифицируется компонентами газовой фазы, что, в свою очередь, благоприятствует про-

* Выражение м^3_0 (м^3_0) или Нм^3 (Nm^3) означает “нормализованный кубометр газа”, т. е. приведенный к нормальным условиям — температуре 0°C и давлению 1 атм. При этих условиях один кубометр сухого воздуха весит 1.2929 кг. Условно приравнивая массу дымовых газов к массе сухого воздуха, можно пересчитать объемную концентрацию ртути в массовую. Для этого первую нужно умножить на коэффициент $0.775 \cdot 10^{-3}$. Получаются концентрации порядка первых ppb, т. е. $10^{-7}\%$.



цессу хемосорбции” [29, с. 193]. Этими модификаторами являются *кислые газы-окислители*, такие, как HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , SO_2 . В частности, в экспериментах показано, что сорбционная емкость активированного угля увеличивается после насыщения его серой или хлором [33, 43]. Например, обработка продажного активированного угля раствором ZnCl_2 привела к снижению его удельной поверхности, но тем не менее резко повысила его сорбционную емкость к ртути, поглощавшейся углем из дымовых газов [43]. Эксперименты с торфяным активированным углем показали, что в окислительной атмосфере углесжигания при 130°C поглощается из газа $34 \pm 10\%$ ртути, а в восстановительной атмосфере газификации — меньше, $24 \pm 6\%$. Однако насыщение сорбента серой (около 7%) резко увеличивает поглощение им ртути: 74 ± 12 и $81 \pm 11\%$ соответственно. ИК-спектроскопия сорбента до и после сорбции показала появление и усиление полосы $1100\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, соответствующей связи C—S [33]. Не следует ли из этих интересных данных, что *сжигание высокосернистых углей* может породить “сульфидированный” углеродный недожог в уносах, который будет гораздо эффективнее поглощать ртуть из дымовых газов, по сравнению с обычным недожогом (изотропным и анизотропным коксом)?

Выводы

1. Кларк Hg в бурых и каменных углях оказался по новым данным одинаковым и равным 0.1 г/т . Таким образом, даже без пересчета на золу содержания Hg в углях заведомо не уступают таковым в осадочных породах. Расчет коэффициента углефильности ртути дает значение 15. Следовательно, Hg является высокоуглефильным элементом (более углефильным, чем даже германий!).

2. Известны угли, сильно обогащенные ртутью против кларка. К ним относятся, например, угли некоторых районов России, Украины, США и Китая.

3. В низкосернистых углях (обычно небогатых ртутью) доминируют только две её формы: $\text{Hg}_{\text{орг}}$ и $\text{Hg}_{\text{сульф}}$ (обычно это пиритная ртуть $\text{Hg}_{\text{пир}}$). В более сернистых углях ртути, как правило, больше, и вклад $\text{Hg}_{\text{пир}}$ в баланс ртути становится более значительным. В уникальных по своей ртутоносности донецких углях обнаружены также киноварь и металлическая ртуть. Концентрация Hg в пиритах предопределяет ее накопле-

ние в хвостах обогащения с соответствующей очисткой концентратов: тяжелые фракции углей могут быть в 6—8 раз богаче ртутью, чем легкие. Поэтому такие мероприятия, как селективная добыча низкосернистых углей и обогащение углей по сере являются довольно эффективным средством снижения выбросов ртути при углесжигании.

4. Вследствие исключительно высокого сродства иона Hg^{2+} к гумусовому ОВ, теоретически вполне возможна сингенетическая (или раннеэпигенетическая) концентрация Hg в торфяниках или бурых углях. Все же большинство аномально-ртутоносных углей обогатилось ртутью в процессах эпигенеза. На примере Донбасса украинскими учеными показано, что аномальная ртутоносность каменных углей и антрацитов связана с низкотемпературным эпигенетическим гидротермальным процессом, где Hg сопровождается рядом других элементов-сульфилов. В некоторых районах (юг Аппалачей в США, провинция Гуйчжоу в Китае, бурые металлоносные угли Ханкайского бассейна в Приморье) ртуть в углях ассоциируется с элементами, характерными для низкотемпературных золоторудных месторождений “Карлинского типа” (Au, As, Sb, Tl).

5. Вследствие высокой токсичности Hg и её соединений, а также практически полного перехода ртути при сжигании углей на ТЭС в газовую фазу, изучение геохимии Hg в углях (и в особенности, форм ее нахождения) имеет первостепенное значение для охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов С. И., Ершов В. В., Рихванов Л. П. и др. Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: СО РАН, филиал “Гео”, 2003. 347 с. 2. Бернатонис В. К., Архипов В. С., Задвижков М. А. и др. Геохимия растений и торфов Большого Васюганского болота // Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития. Томск: Ин-т оптики атмосферы СО РАН, 2002. С. 202—204. 3. Варшал Г. М., Кощеева И. Я., Хушвахтова С. Д. и др. Комплексообразование ртути с гумусовыми кислотами как важнейший этап цикла ртути в биосфере // Геохимия, 1999. № 3. С. 269—275. 4. Дворников А. Г. Новые данные о генезисе ореолов ртути в углях Донбасса // Докл. АН СССР, 1981. Т. 256. № 6. С. 1478—1480. 5. Дворников А. Г., Кирикулица С. И. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. М.: Недра, 1987. 155 с. 6. Карасик М. А., Дворников О. Г., Петров В. Я. Про-

шренисть ртуті у вугіллі південно-східної частини Донбасу // Мінералогія і геохімія південно-східної частини УРСР. Київ: АН УРСР, 1963. С. 53—67. 7. Клер В. Р., Ненахова В. Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланцевосных и угленосных толщ. М.: Наука, 1981. 175 с. 8. Кузубова Л. И., Шуваева О. В., Аношин Г. Н. Метилртуть в окружающей среде. Распространение, образование в природе, методы определения. Аналитический обзор. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2000. 82 с. (Сер. экология. Вып. 59). 9. Сауков А. А. Геохимия ртути. М., 1946. 129 с. (Тр. Ин-та геол. наук АН СССР; сер. минералого-геохимическая, вып. 78, № 17). 10. Седых А. К. Угловский угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.) М.: ЗАО “Геоинформмарк”, 1997. С. 115—174. 11. Шварцев С. Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с. 12. Штурм М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с. 13. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 262 с. 14. Юдович Я. Э., Керпис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с. 15. Юдович Я. Э., Керпис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с. 16. Alberts J. J., Schindler J. E., Miller R. W., Nutter D. E. Jr. Elemental mercury evolution mediated by humic acid // Science, 1974. Vol. 184. № 4139. P. 895—897. 17. Andersson A. Nagot om kvicksilvrets geokemi // Grundforbattering, 1970. 23. Specialnumm. 5. P. 31—40. 18. Benson S. A. Introduction: Mercury control in coal-fired power systems // Fuel Proces. Technol., 2003. Vol. 82. P. V—VI. 19. Boylan H. M., Cain R. D., Kingston H. M. S. A new method to assess mercury emissions: a study of three coal-fired electric-generating power station configuration // J. Air Waste Manag. Assoc., 2003. Vol. 53. P. 1318—1325. 20. Brown T. D., Smith D. N., O'Dowd W. J., Hargis Jr. R. A. Control of mercury emissions from coal-fired power plants: a preliminary cost assessment and the next steps for accurately assessing control cost // Fuel Proces. Technol., 2000. Vol. 65—66. P. 311—341. 21. Carpi A. Mercury from combustion sources: A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere // Water Air Soil Pollut., 1997. Vol. 98. № 3—4. P. 241—254. 22. Casagrande D. J., Erchull L. D. Metals in Okefenokee peat-forming environments: relations to constituents found in coal // Geochim. Cosmochim. Acta, 1976. Vol. 40. № 4. P. 387—393. 23. Clemens A. H., Damiano L. F., Gong D., Matheson T. W. Partitioning behaviour of some toxic volatile elements during stoker and fluidised bed combustion of alkaline sub-bituminous coal // Fuel, 1999. Vol. 78. P. 1379—1385. 24. DeVito M. S., Withum J. A., Statnick R. M. Flue gas Hg measurements from coal-fired boilers equipped



with wet scrubbers // *Int. J. Environ. Pollut.*, 2002. Vol. 17. Nos. 1—2. P. 126—142. **25. Dreyer J. I., Murphy J. W., Surdam R. C.** The distribution of As, Be, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb and U associated with the Wyodak coal seam, Powder River Basin, Wyoming // *Univ. Wyo. Contrib. Geol.*, 1977. Vol. 15. № 2. P. 93—101. **26. Goodarzi F., Goodarzi N. N.** Mercury in Western Canadian subbituminous coal — a weighted average study to evaluate potential mercury reduction by selective mining // *Int. J. Coal Geol.*, 2004 (in press). **27. Hower J. C., Robl T. L., Anderson C. et al.** Characteristics of coal utilization by-products from Kentucky power plants, with emphasis on Mercury content // *Fuel*, 2004 (in press). **28. Huggins F. E., Yap N., Huffman G. P., Senior C. L.** Identification of mercury species in unburned carbon from pulverized coal combustion // *Air and Waste Management Association's 92nd Annual Conference and Exhibition*, St. Louis, MO. June 20—24, 1999. **29. Huggins F. E., Yap N., Huffman G. P., Senior C. L.** XAFS characterization of mercury captured from combustion gases on sorbents at low temperatures // *Fuel Process. Technol.*, 2003. Vol. 82. P. 167—196. **30. Kerndorff H., Schnitzer M.** Sorption of metals on humic acid // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980. Vol. 44.

№ 11. P. 1701—1708. **31. Kolker A., Panov B. S., Landa E. P. et al.** Trace-metal geochemistry and environmental implications of selected Donbas coals and associated mine water in the vicinity of Donetsk, Ukraine // *Nineteenth Ann. Int. Pittsburgh Coal Conf. Proc.* (23—27 Sept., 2002). Pittsburgh, PA, 2002. 13 pp. CD-ROM. **32. Laudal D. L., Pavlish J. H., Graves J., Stockdill D.** Mercury, mass balance: A case study of two North Dakota power plants // *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 2000. Vol. 50. № 10. P. 1798—1804. **33. Lopez-Anton M. A., Tascon J. M. D., Martinez-Tarazona M. R.** Retention of mercury in activated carbons in coal combustion and gasification flue gases // *Fuel Process. Technol.*, 2002. Vol. 77—78. P. 353—358. **34. Mantoura R. F. C., Dickson A., Riley J. P.** The complexation of metals with humic materials in natural waters // *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1978. Vol. 6. № 4. P. 389—408. **35. Maroto-Valer M. M., Zhang Y., Lu Z., Granite E., Pennline H.** Development of activated carbons from unburned carbon for Mercury capture // *Int. Ash. Utiliz. Sympos.*, 2003 (Lexington, KY: 20—22 Oct., 2003). CD-ROM Proc., 5 pp. **36. Meij R.** The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization // *Water Air Soil Pollut.*, 1991. Vol. 56. № 1.

P. 21—33. **37. Meij R., Vredendregt L. H. J., te Winkel H.** The fate and behavior of Mercury in coal-fired plants // *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 2002. Vol. 52. P. 912—917. **38. Miller S. J., Dunham G. E., Olson E. S., Brown T. D.** Flue gas effects on a carbon-based mercury sorbent // *Fuel Process. Technol.*, 2003. Vol. 65—66. P. 343—363. **39. Senior C. L., Helble J. J., Sarofim A. F.** Emissions of mercury, trace elements, and fine particles from stationary combustion sources // *Fuel Process. Technol.*, 2000. Vol. 65—66. P. 263—288. **40. Seredin V. V., Danilcheva J. A.** Hazardous elements in metalliferous coal deposits of the Russian Far East // *International Geological Congress. 31st Session, Rio de Janeiro, Brazil (6—17 Aug., 2000). Congress Program. Rio de Janeiro: Geol. Surv. Braz.*, 2000. P. 3950. **41. Seredin V. V., Shpirt M. Y.** Metalliferous coals: a new potential source of valuable trace elements as by-products // *Coal Science*. (Eds. J. A. Pajares, J. M. D. Tascon). Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 1649—1652. (8th ICCS Proc. Vol. II). **42. Skogerboe R. K., Wilson S.** Reduction of ionic species by fulvic acid // *Anal. Chem.*, 1981. Vol. 53. № 2. P. 228—232. **43. Zeng H., Jin F., Guo J.** Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chlorine-impregnated activated carbon // *Fuel*, 2004. Vol. 83. P. 143—146.



МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ В КЕРАМИКЕ НЕОЛИТА—ЭНЕОЛИТА АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ ВЫЧЕГОДСКОГО КРАЯ

К. и. н.

Паршуков Ю. В.

ИЯЛИ Коми НЦ УрО РАН

К. з.-м. н.

Лысюк Г. Н.

*ИГ Коми НЦ УрО РАН
cryst@geo.komisc.ru*

В археологической литературе, керамическая посуда традиционно рассматривается как наиболее информативный многоплановый источник (Глушков, 1996). Керамика, помимо собственно археологических сведений (планиграфические и стратиграфические особенности залегания в культуровещающих отложениях), содержит информацию технологического (физико-химический состав глин, добавок, операции по формовке, обжигу, а также особенности орудий для обработки глин), социально-экономического (функциональное использование керамического материала) и культурологичес-

кого (способы передачи и усвоения гончарной информации, межкультурные контакты носителей керамических традиций) свойств.

Несмотря на огромное значение керамики, в большинстве работ ее изучение до сих пор ограничивается фиксацией наиболее ярких внешних черт, описанием формы, орнаментации и визуального (без каких-либо приборов) определения искусственно введенных примесей.

В данной работе хотелось бы остановиться на таких широко распространенных видах примесей, как шамот и дресва. В археологической литературе

под шамотом понимается керамический бой (раздробленная керамика), искусственно введенный в глиняное тесто для увеличения огнестойкости изделия (Бобринский, 1978; Глушков, 1996). С этой же целью добавляется и дресва — остроугольные включения преимущественно конгломеративного состава (например, кварц в сочетании с полевым шпатом и слюдой). В эпоху неолита — энеолита на Европейском Северо-Востоке нашлось бы немного археологических культур или культурных типов, в керамике которых не было бы зафиксировано этих примесей. Их наличие или отсутствие — нередко дополнительный

В. А. Городцов