

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ ИМ. 60-ЛЕТИЯ СОУЗА ССР

ОТДЕЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Г.Н.Новиков

П.Ф.Фризен

Л.Н.Демидова

В.П.Ягунов

Геннадий Иванович

О содержании ртути в атмосфере Алтая.

ТОМСК - 1988

Ртуть в природе существует в разнообразных физических и химических формах с широким диапазоном свойств, что имеет определяющее значение для ее нахождения в атмосфере, гидросфере и литосфере. В окружающей среде преобладают три важнейшие химические формы ртути: 1) элементарная ртуть Hg^0 , у которой высокое давление паров и сравнительно низкая растворимость в воде; 2) двухвалентная ртуть Hg^{2+} , которая является лигандом многих органических и неорганических соединений, прежде всего серусодержащих; 3) метилртуть CH_3Hg и диметилртуть $(CH_3)_2Hg$, которые токсичны и устойчивы к разложению в окружающей среде. Между этими формами существует подвижное равновесие в зависимости от локальных физико-химических условий.

Ртуть участвует в ряде сложных и переплетающихся циклов в окружающей среде, которые и включают ее превращение в разные формы. Двумя важнейшими из них являются атмосферный цикл и водо-биологический цикл. Атмосферный цикл начинается от превращения в почве и воде Hg^{2+} в газовую элементарную ртуть Hg^0 и/или $(CH_3)_2Hg$, диффузии этих соединений в атмосферу, определенного времени жизни в атмосфере с последующим повторным окислением элементарной ртути до водорастворимых форм и седиментации на почву или водную поверхность. Основными чертами водо-биологического цикла ртути являются образование метилртути, ее накопление в организмах и питательных цепях и, наконец, деметилизация метилртути. Хотя метилртуть является преобладающей формой ртути в высших организмах, она представляет лишь малую часть ртути в аква-экосистемах и атмосфере (I). Вторым важным фактором является ртуть на аэрозолях, которая при попадании в дыхательные пути животных и человека задерживается на слизистых стенках и окисляется до растворимых форм. Поэтому концентрация ртути в элементарной форме Hg^0 , состав и спектр аэрозолей, сродство к ним элементарной ртути, скорости образования и разрушения метилртути имеют первостепенное значение для степени обогащения ртутью живых организмов.

В настоящей работе рассматривается лишь часть атмосферного цикла, а именно - концентрации элементарной ртути Hg^0 (газовая фаза) и аэрозольной ртути (аэрозольная фаза), где определяются Hg^0 , Hg^{2+} , CH_3Hg , $(CH_3)_2Hg$.

Гл. I. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ.

Методика проведения работ состоит из 2-х независимых частей: методики отбора проб и методики измерения ртути.

§ 1. Методика отбора проб.

Отбор проб воздуха для определения газовой составляющей ртути производился по всему профилю Томск - с.Верхний Уймон, начинавшийся в 1 км от автомобильного моста через реку Томь и заканчивавшийся на режимной точке, расположенной на с-з окраине В.Уймона. Отбор проб воздуха заключается в том, что с помощью воздуходувки типа ПРВ воздух прокачивается через сорбент в виде стеклянной трубки, покрытой слоем серебра, по реакции "зеркало" со скоростью 0,5 л/мин, контролируемой ротаметром. Время прокачивания составляет 5 минут.

Прокачивание воздуха производилось на расстоянии 30-30 м от автодороги, на высоте 0,15-0,20 м от земли; предпочтительно на открытых участках и с наветренной стороны от автодороги. Одновременно на каждой точке измерялась температура приземного воздуха. Таким образом, серебряный сорбент, образующий амальгаму с газообразной ртутью воздуха, очищенный перед употреблением термическим способом, после прокачивания воздуха через него, плотно закрывается тефлоновыми пробками и может храниться в таком положении 6-10 суток.

Методика отбора проб для определения аэрозольной составляющей ртути отличается лишь самим сорбентом, который состоит из кварцевой трубки того же диаметра, что и сорбент для газовой составляющей, т.е. 5 мм, но заполнен переслаивающейся смесью высокодисперсных пористых материалов (кварцевая вата, аэросил) и порошкового серебра. Коэффициент захвата такого сорбента составляет не менее 95% для аэрозолей размером около 1 мкм. и близок к 100% для частиц меньшего диаметра. Способ концентрирования аэрозольной формы ртути не отличается от вышеописанного.

§ 2. Методика анализа.

Газ-носитель аргон, находящийся в баллоне под давлением 150 атм, с помощью трехступенчатого редуцирования, выравнивающего поток, поступает со скоростью 0,5 л/мин., контролируемой ротаметром, через серебряный сорбент в измерительную камеру анализатора ртути. Сорбент помещен в кварцевую печь, нагреваемую до 450-550°C. Анализ ртути производится атомно-флуоресцентным способом с чувствительностью 2пг Hg и погрешностью 15%. Принцип работы анализатора основан на дискретной регистрации резонансно рассеянных парами ртути фотонов, количество которых пропорционально измеряемой концентрации ртути. Применяемый линейный поляризатор уменьшает фон релеевского

рассеяния газами, а используемый в качестве газоносителя аргон уменьшает тушение флуоресценции на два порядка по сравнению с использованием в таком же качестве воздуха.

Анализ ртути, накопленной на сорбентах, производится в одну стадию, т.е. "полевой" сорбент помещается в измерительный тракт и анализируется без предварительного перевода адсорбированной ртути на "аналитический" сорбент.

Стандартное время измерения определяется одной минутой, в течение которой интегрально считается количество импульсов (фотонов), пропорциональных концентрации ртути.

Гл. II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ.

На рис. 1 показан профиль измерений ртути в атмосфере с указанием местоположений точек отбора проб (арабские цифры). Стрелками показано направление ветра. Скорость ветра в течение всего интервала отбора проб была в основном 0,2-1 м/сек, и лишь на точках 13, 14, 21, 22 порывы ветра достигали скорости 2-3 м/сек. На точках, рядом с которыми нет стрелок, ветра не было.

Результаты измерений ртути в атмосфере в газовой фазе показаны на рис. 2. Среднеарифметическая концентрация ртути составляет $716,8 \text{ нг/м}^3$, дисперсией $\pm 68 \text{ нг/м}^3$, с интервалом от 54 нг/м^3 до 3029 нг/м^3 . Сюда не включен результат, полученный в точке № 10 величиной 7066 нг/м^3 и, вероятнее всего, связанный с антропогенным загрязнением от Краснореченского цементного завода и городов Новосибирска, Бердска и Искитима. На графике концентраций выделяется интервал от г. Томска до г. Болотное (точки наблюдений 1-5), соответствующие Томь-Колыванской зоне с рассеянной ртутной минерализацией. Средняя концентрация по этой зоне $C_{\text{нр}} = 1082,8 \text{ нг/м}^3$, $\sigma = 100,2 \text{ нг/м}^3$. Далее, от г. Болотное до правобережья р. Катунь в районе с. Усть-Сема (точки 6-21) - "предалтайская" зона - со средней величиной ртути в воздухе 339 нг/м^3 , $\sigma = 197 \text{ нг/м}^3$, куда входят и антропогенные составляющие от городов Барнаула, Новоалтайска, Бийска, Горно-Алтайска. Третья зона является собственно алтайской, с содержанием ртути $C_{\text{нр}} = 1010,0 \text{ нг/м}^3$, $\sigma = 738,5 \text{ нг/м}^3$. В этой зоне выделяется, по-видимому, Сармысинско-Курайская ртутная зона (т. 22-23) и Чарыпско-Теректинская ртутно-сурьмяная зона (т. 27), характеризующиеся концентрациями $\sim 1300 \text{ нг/м}^3$ ртути, между которыми расположены зоны, связанные с полиметаллическими районами Горного Алтая. Исключение составляет концентрация ртути в зоне каньона р. Катунь (3029 нг/м^3 , т. № 31); вероятно, такие концентрации имеют пятнистый характер

распространения по долине реки.

На рис. 3 приведены концентрации ртути по хребту обрамления западной части Уймонской степи, по правому берегу р. Катунь (профиль I), а на рис. 4, профиль 2 - содержание ртути в воздухе по долине р. Уймон от ее предгорной лесистой части (точки 1-5) вдоль пшеничного поля до с. Верхний Уймон (точка 25) и далее по окраине деревни вверх по течению р. Катунь. На точке 30 располагался пункт режимных наблюдений, и часть результатов приведена на рис. 5. Данные измерений ртути на пункте режимных наблюдений и наблюдения на профилях I и 2 систематизированы в виде гистограммы, где первая гармоника соответствует фоновой концентрации ртути в этом районе в данное время со средневзвешенной концентрацией ртути 155 нг/м^3 ; средневзвешенное значение второй гармонике 39 нг/м^3 - соответствует местным локальным аномалиям, а третьей гармонике - 3617 нг/м^3 , что, по-видимому, связано с наиболее активными в тектоническом отношении зонами различного происхождения. Интервал изменения содержания ртути в приземном слое воздуха, на высоте 0,15-0,20 м изменяется от 21 до 8675 нг/м^3 (рис 6).

На рис. 5 приведены результаты измерений ртути в пункте режимных наблюдений, где еже часно измерялись направление и скорость ветра, приходящая солнечная радиация, относительная влажность воздуха, атмосферное давление, температуры почвы и воздуха, а также ртуть в газовой и аэрозольной формах. Остановимся несколько подробнее на данных результатах, поскольку они помогут понять некоторые выводы.

В падающей температуре почвы и воздуха к вечеру 14 августа наметился скачок температуры почвы, поддержанный уменьшением давления, стабилизацией относительной влажности, увеличением скорости ветра при том же северо-северо-восточном направлении, возможно, влияние еще каких-то факторов и система реагировала увеличением концентрации ртути в атмосферном воздухе в газовой фазе, пока к 03 часам 15 августа естественная седиментация не осадит газую и аэрозольную формы ртути на поверхность почвы. Затем с восходом солнца суточный цикл начал повторяться. Следует отметить, что режимный пункт наблюдений расположен в спокойной в газортутном отношении зоне согласно результатам профиля 2 (точка 30).

Ртуть в аэрозольной форме зависит прежде всего от количества и спектрального состава аэрозоля, который помимо природных факторов определяется автотранспортом, проходящим по проселочной дороге, расположенной в 50 м от места отбора проб воздуха.

Содержание ртути в аэрозольной форме изменяется от 1915 нг/м^3 в 17

часов 30 минут 14 августа до $1-3 \text{ нг/м}^3$ в 03 часа 15 августа. Соотношение ртути в аэрозольной фазе и газовой фазе изменяется от 19,95 до 0,7

Соотношение газовой и аэрозольной фаз ртути
на пункте режимных наблюдений с.В.Уймон

Таблица I

№ п/п	Дата	Время отбора проб	С возду- ха	Относите- льная влажность %	Аэрозольная фаза		Соотношение в отн.еди- ницах
					газовая фаза нг/м^3		
1	2	3	4	5	6	7	
1.	14.08.88	17-30	23,9	36	$\frac{1819}{96}$		19,95
2.	"	18-05	23,4	37	$\frac{73}{41}$		1,90
3.	"	19-00	22,7	57	$\frac{934}{72}$		13,67
4.	"	20-05	19,7	72	$\frac{737}{27}$		27,30
5.	"	21-05	17,4	71	$\frac{66}{104}$		0,63
6.	"	22-05	12,3	78	$\frac{708}{193}$		3,67
7.	"	24-00	7,5	-	$\frac{822}{213}$		3,86
8.	15.08.88	01-00	6,3	95	$\frac{3}{291}$		0,01
9.	"	02-00	6,4	97	$\frac{90}{432}$		0,21
10.	"	03-00	4,0	97	$\frac{2}{27}$		0,07
11.	"	04-00	3,5	98	$\frac{18}{21}$		0,86
12.	"	06-00	1,9	98	$\frac{230}{132}$		1,74

Для сравнения в таблице 2 приводятся данные по концентрации ртути в атмосфере для некоторых районов, а в таблице 3 - соотношения аэрозольной и газовой форм ртути в атмосфере акватории северного Каспия.

Некоторые сравнительные данные
концентрации ртути в атмосфере

Таблица 2

№ п/п	Район и время измерений	Интервал измерений	Время накопл.	Интервал концентрац. нг м ⁻³	Средние значения нг м ⁻³	Источники информации
1	2	3	4	5	6	7
1.	Кузбасс, сентябрь 1985г.	круглосуточно, каждый час	5 мин.	26-29395	$\frac{358}{110}$	Измерения авторов
2.	Хакасия, июль-август 1985г.	"	"	41-26467	$\frac{927}{251}$	"
3.	Акватория Байкала, июнь 1986г.	круглосуточно	5 мин.	58-18682	$\frac{807}{198}$	"
4.	Салаир, район рудника Егорьевский, июль-сентябрь 1986г.	"	"	2-1625	$\frac{248}{330}$	"
5.	Акватория Байкала, август 1987г.	"	"	0,1-83380	$\frac{767}{506}$	"
6.	Акватория северного Каспия, октябрь 1987г.	"	"	5-4438	$\frac{110}{249}$	"
7.	Дальнегорск, Приморский край, май 1988г.	"	"	150-2149	$\frac{0280}{16}$	"
8.	Атлантический океан	октябрь	2-4 час	I-II	2.3	
9.	Флорида, сельские районы	август-ноябрь	30 мин	3-300	-	

Измерения составляющих ртути в приводном слое атмосферы акватории северной части Каспийского моря, октябрь 1987г.

Таблица 3

№ пп	Дата	Время отбора проб	Содержание ртути в аэрозольн. фазе газовой фазе нг·м ⁻³	Соотношение в %	Место отбора проб	t°С воздуха
1	2	3	4	5	6	7
120	23.10	06-50	$\frac{10690}{130}$	$\frac{98,8}{1,2}$	0,2-0,3м. от поверхности воды	11,6
125	"	08-22	$\frac{1511}{615}$	$\frac{71,1}{28,9}$	"	11,9
167	24.10	05-42	$\frac{15530}{574}$	$\frac{96,4}{3,6}$	"	10,9
169	"	06-32	$\frac{240}{86}$	$\frac{73,7}{26,3}$	"	11,4
271	26.10	09-02	$\frac{55463}{69}$	$\frac{99,9}{0,1}$	0,2-0,3м. от поверхности воды	6,6
121	23.10	07-22	$\frac{434}{68}$	$\frac{86,5}{13,5}$	5м от поверхности воды	11,7
144	"	13-52	$\frac{6}{478}$	$\frac{1,2}{98,8}$	"	14,3
182	24.10	10-32	$\frac{6432}{94}$	$\frac{98,6}{1,4}$	"	17,1
195	"	14-32	$\frac{4222}{16}$	$\frac{99,6}{0,4}$	"	13,0
229	25.10	08-47	$\frac{10135}{47}$	$\frac{99,5}{0,5}$	"	6,0
236	"	10-42	$\frac{24473}{19}$	$\frac{99,9}{0,1}$	"	6,0
244	"	13-15	$\frac{991}{10}$	$\frac{99}{1}$	"	6,0

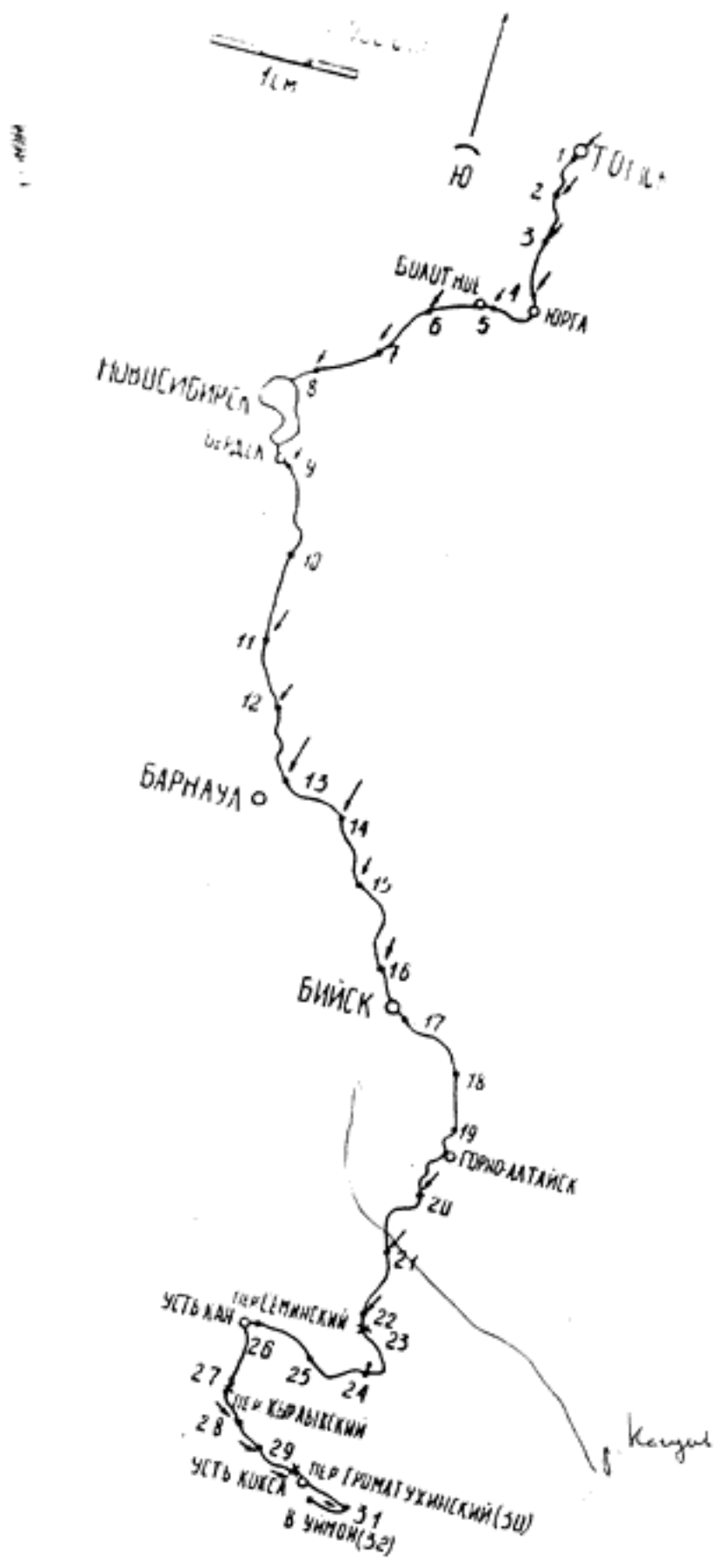


рис. 1. схема маршрута измерения ртути в газовой фазе в атмосфере; цифрами показаны пункты наблюдения; стрелками показано направление ветра для каждой точки наблюдения.

1	2	3	4	5	6	7
256	25.10	16-37	$\frac{446}{25}$	$\frac{94,7}{5,3}$	5м. от повер-ности воды	6,0
259	"-	17-32	$\frac{25}{5}$	$\frac{83,3}{16,7}$	"-	5,0
265	26.10	06-50	$\frac{503}{31}$	$\frac{95,3}{4,7}$	"-	4,0
273	"-	14-30	$\frac{0}{76}$	$\frac{0}{100}$	"-	8,4
310	27.10	01-34	$\frac{2116}{72}$	$\frac{96,7}{3,3}$	"-	8,0
323	"-	04-52	$\frac{689}{37}$	$\frac{94,9}{5,1}$	"-	8,4
340	"-	09-32	$\frac{1713}{25}$	$\frac{98,6}{1,4}$	"-	8,2

Гл. III. ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ.

Результаты наблюдений, выполненных авторами в разные годы и частично представленных в таблице № 2 и результаты определений ртути на Алтае, показанные на рис. 2-6, свидетельствуют о значительных концентрациях ртути в атмосфере южной Сибири, юга Дальнего Востока и северной части Каспийского моря, которые в основном формируются естественными источниками (почвы, водоемы, растительность). Естественное электромагнитное поле Земли и количественный, спектральный и минеральный состав природных аэрозолей в атмосфере за миллионы лет отрегулировали соотношения ртути в разных формах. На Алтае, в районе с.В.Уймон соотношение ртути в газовой и аэрозольной формах явно смещено в сторону газовой ртути и в ночное время газовая ртуть составляет более 99% суммарной, что чище, чем в самых чистых районах Северного Байкала (Баргузинский заповедник). Значительные концентрации ртути над рудными ртутными зонами и разломом р.Катуни позволяет утверждать о восходящих потоках ртути в атмосферу, а эти зоны рассматривать как источники ртути. Благодаря чистому от аэрозолей воздуху время жизни элементарной ртути в атмосфере незначительно (от нескольких часов до 7-14 дней),

окисление ртути, по-видимому, происходит не интенсивно, а стоком, вероятнее всего в значительной мере служит растительный покров. Если предположить, что в таблице I соотношения аэрозольной и газовой форм ртути равные 19,95; 13,67; 27,30 вызваны в основном проезжающими по пыльной проселочной дороге автотранспортом, что требует подтверждения, то соотношения форм ртути, равные 3,86-0,01, могут быть вызваны естественными тепловыми, гравитационными и электрическими полями, и, в целом, поведение ртути в атмосфере вблизи с.В.Уймон можно рассматривать как природную саморегулирующуюся геолого-геофизическую систему.

ВЫВОДЫ: Газортутная атмосфера Алтая характеризуется большой напряженностью и природно отрегулированными циклами ртути. Вмешательство человека в этот единый цикл нарушает взаимосвязи элементов. Увеличение водного зеркала ускоряет цикл метилирования ртути в атмосфере и воде; уменьшение лесной зоны, развитие промышленности, изменение в любую сторону естественного электрического поля Земли, увеличивает количество и спектральный состав аэрозолей и изменяет их минеральный состав, что увеличивает количество ртути в атмосфере в аэрозольной фазе и в этой фазе ускоряет ее окисление. В отсутствии леса не происходит стока ртути с её последующим диметилированием, т.е. вмешательство человека в больших масштабах обязательно приведет к общему увеличению содержания ртути в атмосфере, накоплению в аква- и фитосистемах токсичных форм ртути, а в некоторых местах и к появлению смогов.

ЛИТЕРАТУРА

I. Lindqvist Olsson, Rodhe K, Atmospheric mercury - a review.
Tellus, 1985, 1337, p. 136-159.

Научный сотрудник ИГиГ СО АН СССР

Г. Н. Нобелив



28 августа 1988 г.

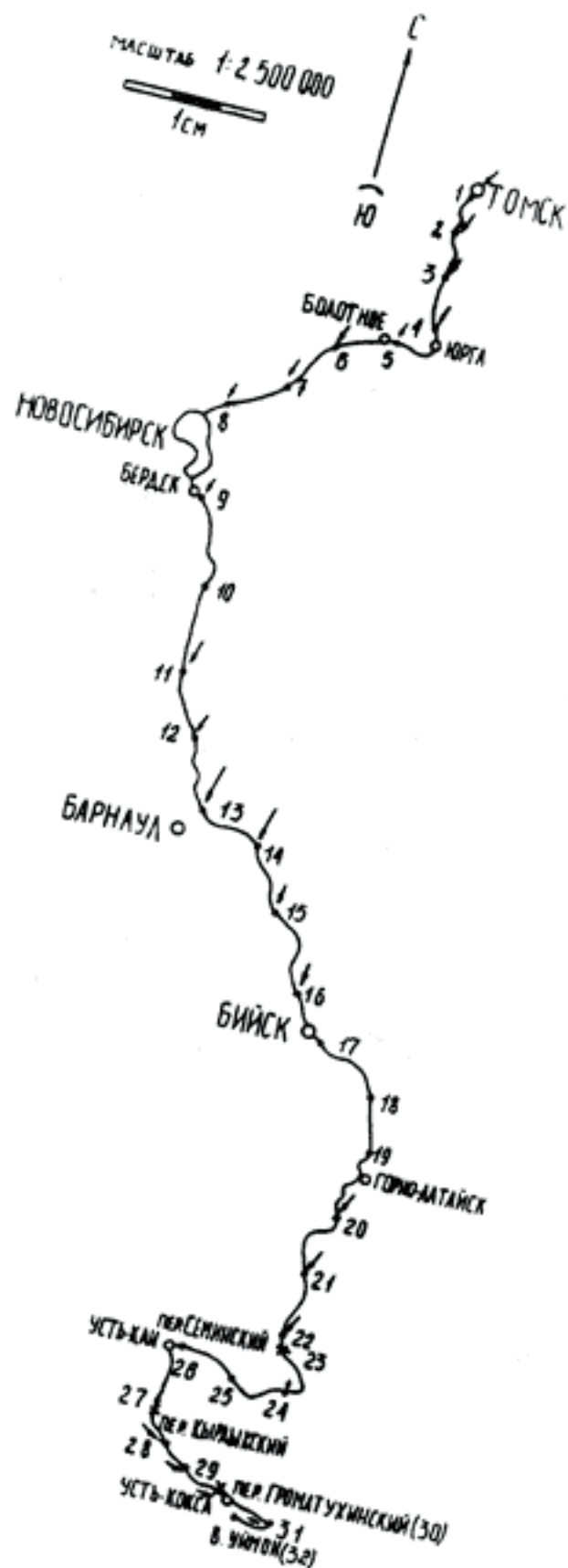


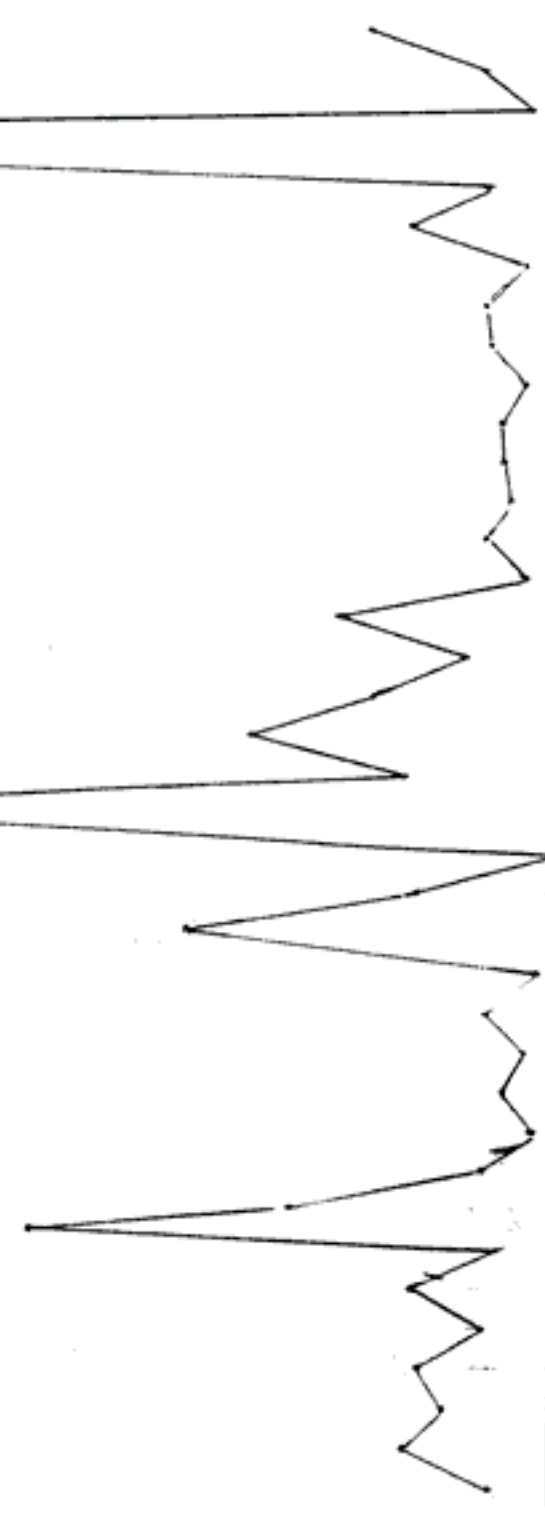
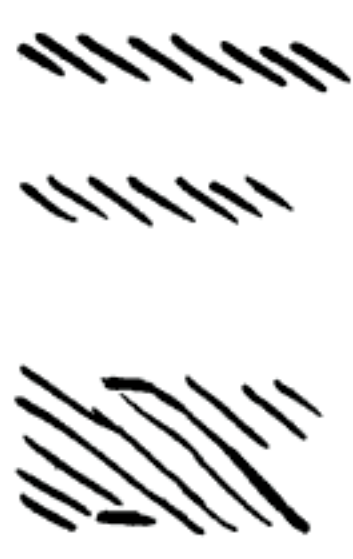
Рис. 1. Схема маршрута измерений
 пути в газовой фазе в атмосфере;
 цифрами показаны пункты наблюдений,
 стрелками—направление ветра для
 каждой точки наблюдений.

С мг мг·м⁻³

Рис. 2

Обобщенный
схематичный профиль
Кунос - Ая - Алтайские
- Сараса - Черга.

Условные обозначения:
- зоны повышенных
концентраций ртуть
в породах

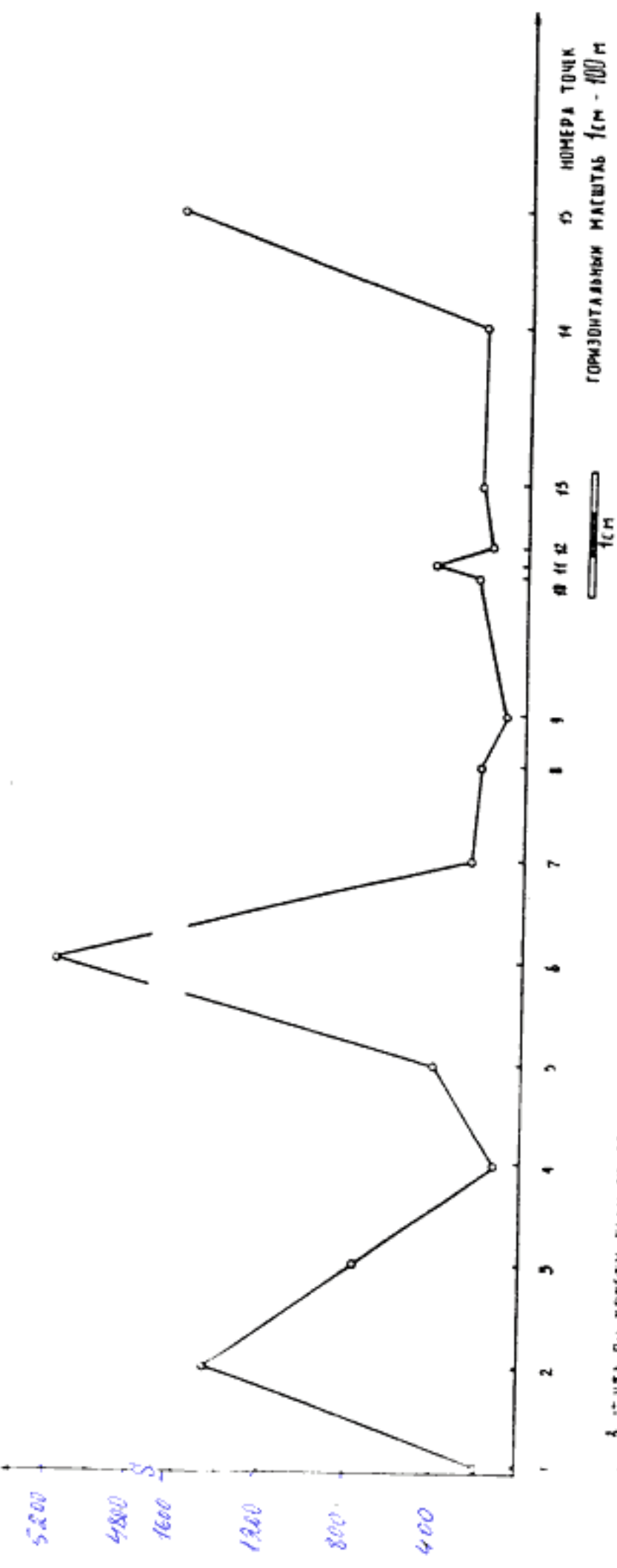


Основное направление

C. Кунос
неперекр. Елань
C. Чархор
C. Аюта
C. Анос
C. Чиб-Сам
C. Манжарок
C. В. Ая
P. Р. Алтайские
C. Сараса
C. И. Комар

С. 100 м. 3

Профиль №1



... 3 ступи по хресту горного обрешения западной части Улимонской
г. 100 м. 3, август 1930.

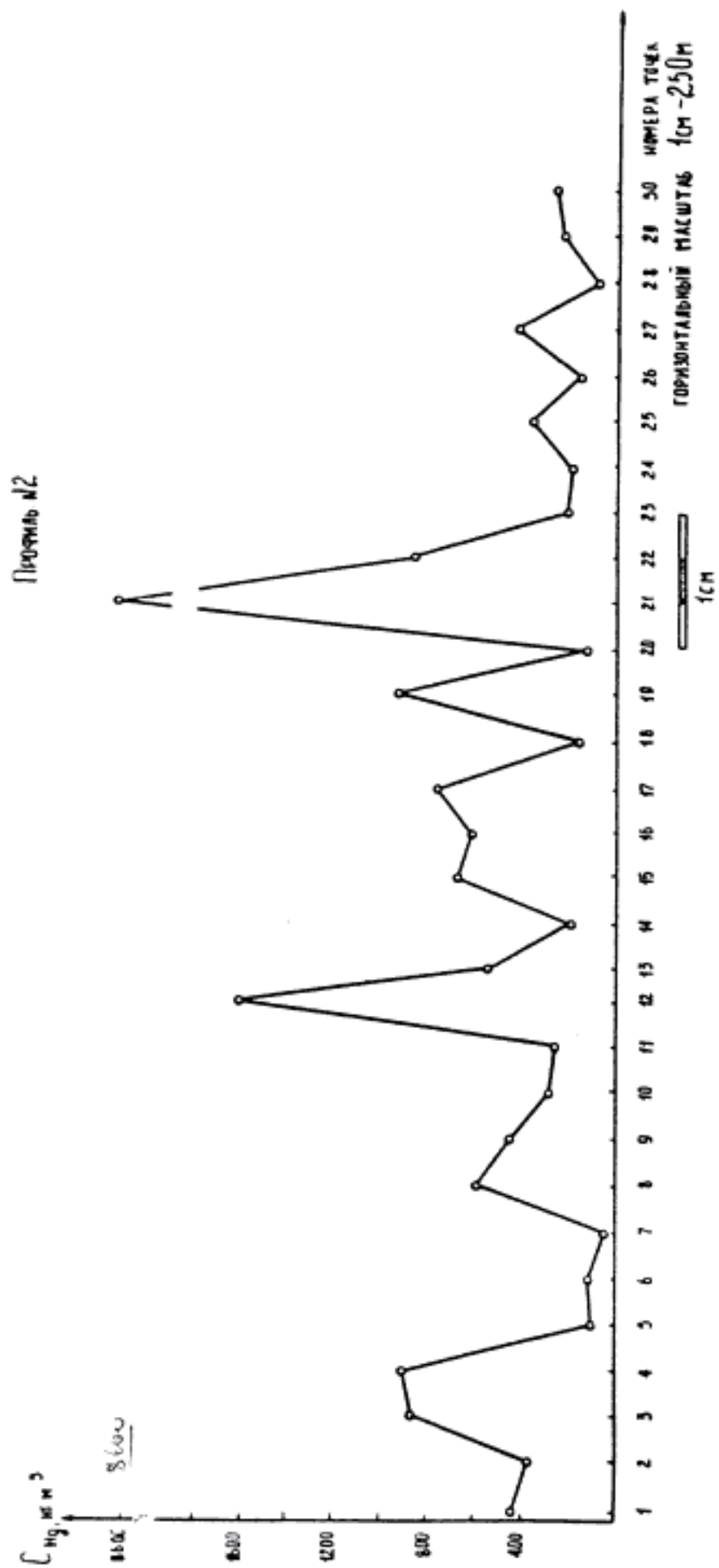


Рис. 4. Профиль в шло. с. р. равнинной части правобережья р. Катунь, вблизи с. В. Уямон, Алтай, август 1938г.

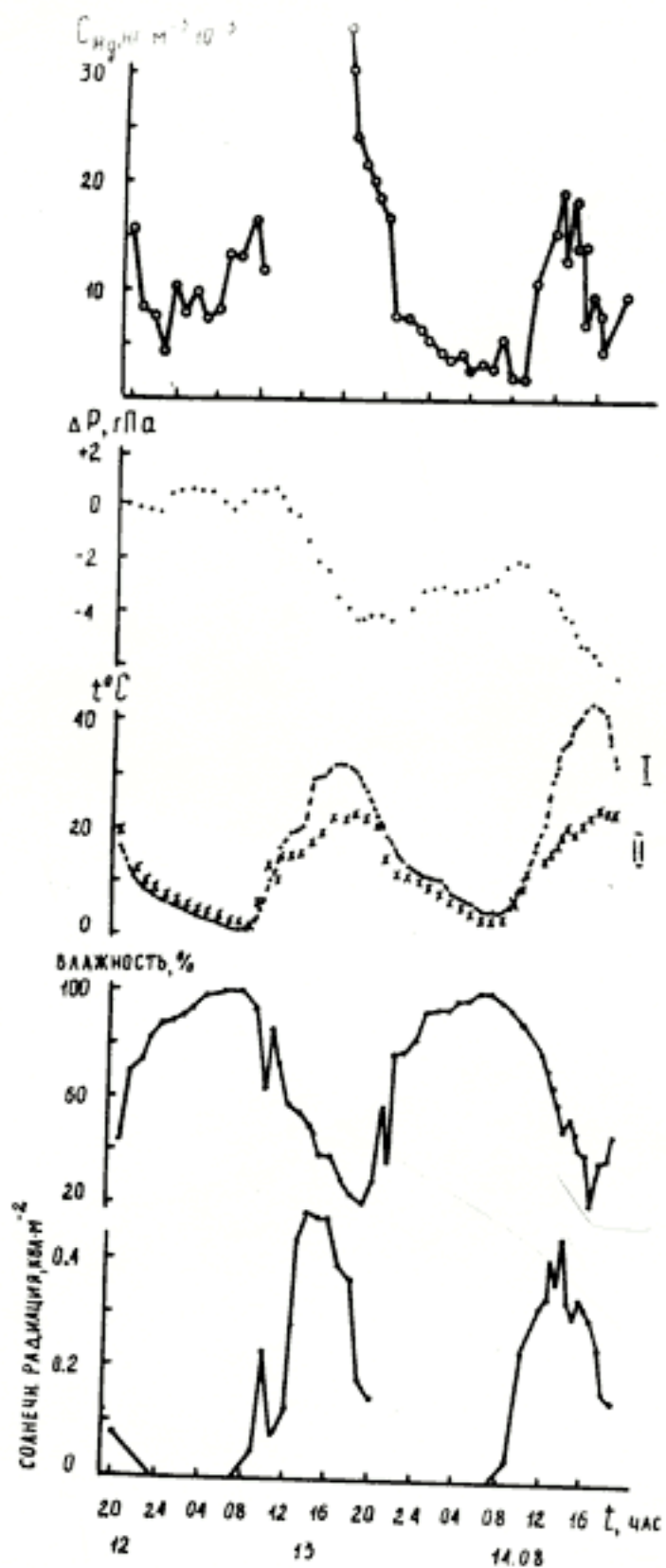


Рис. Режимные наблюдения концентрации газовой формы ртути, сопутствующих метеопараметров (P ; температуры почвы I, воздуха II; влажности, приходящей солнечной радиации); Алтай, В.Уямон, август, 1988 г., точка №1.

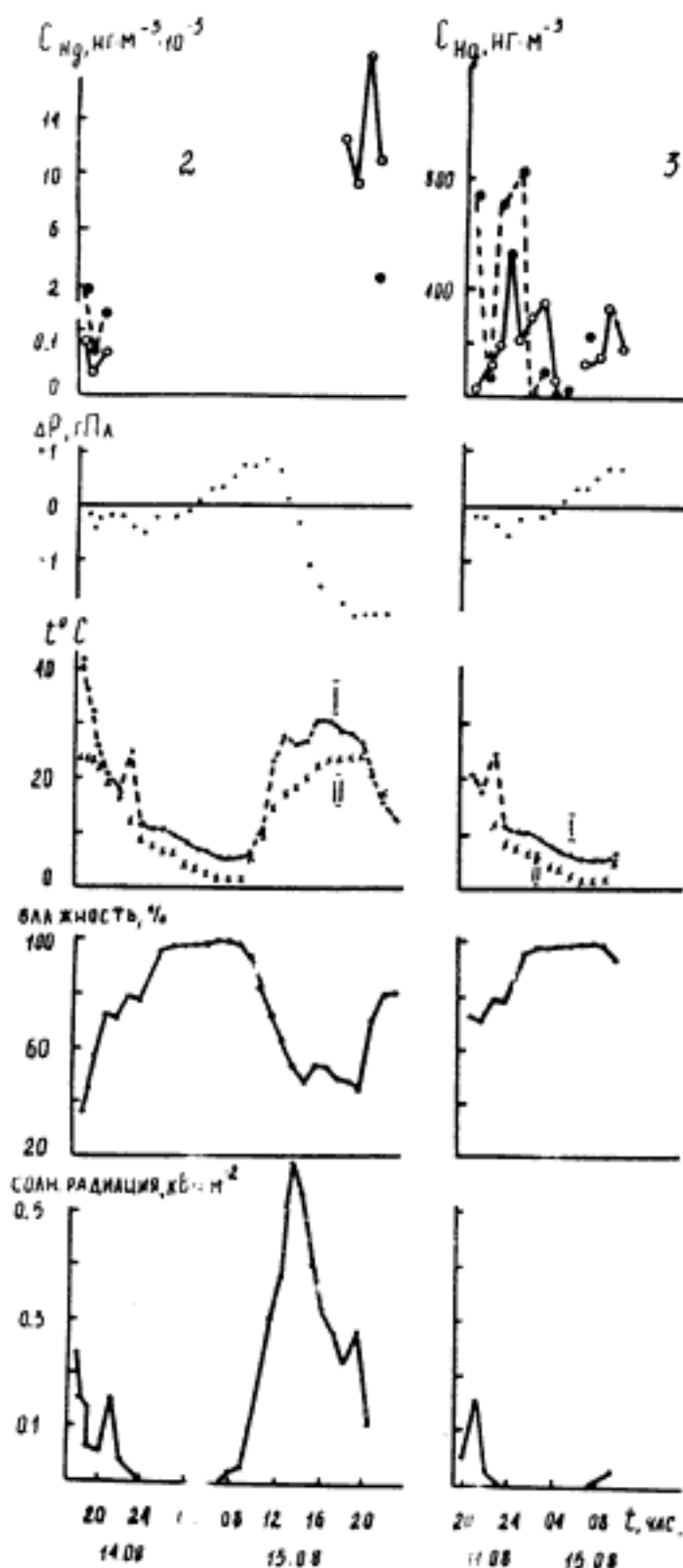


Рис. Режимные наблюдения концентрации газовой ($\circ-\circ$) и аэрозольной ($\bullet-\bullet$) форм ртути в атмосфере и сопутствующих метеопараметров: градиента давления, температуры воздуха (II), почвы (II), влажности, приходящей солнечной радиации; 2 и 3 - точки режимных наблюдений с рис.

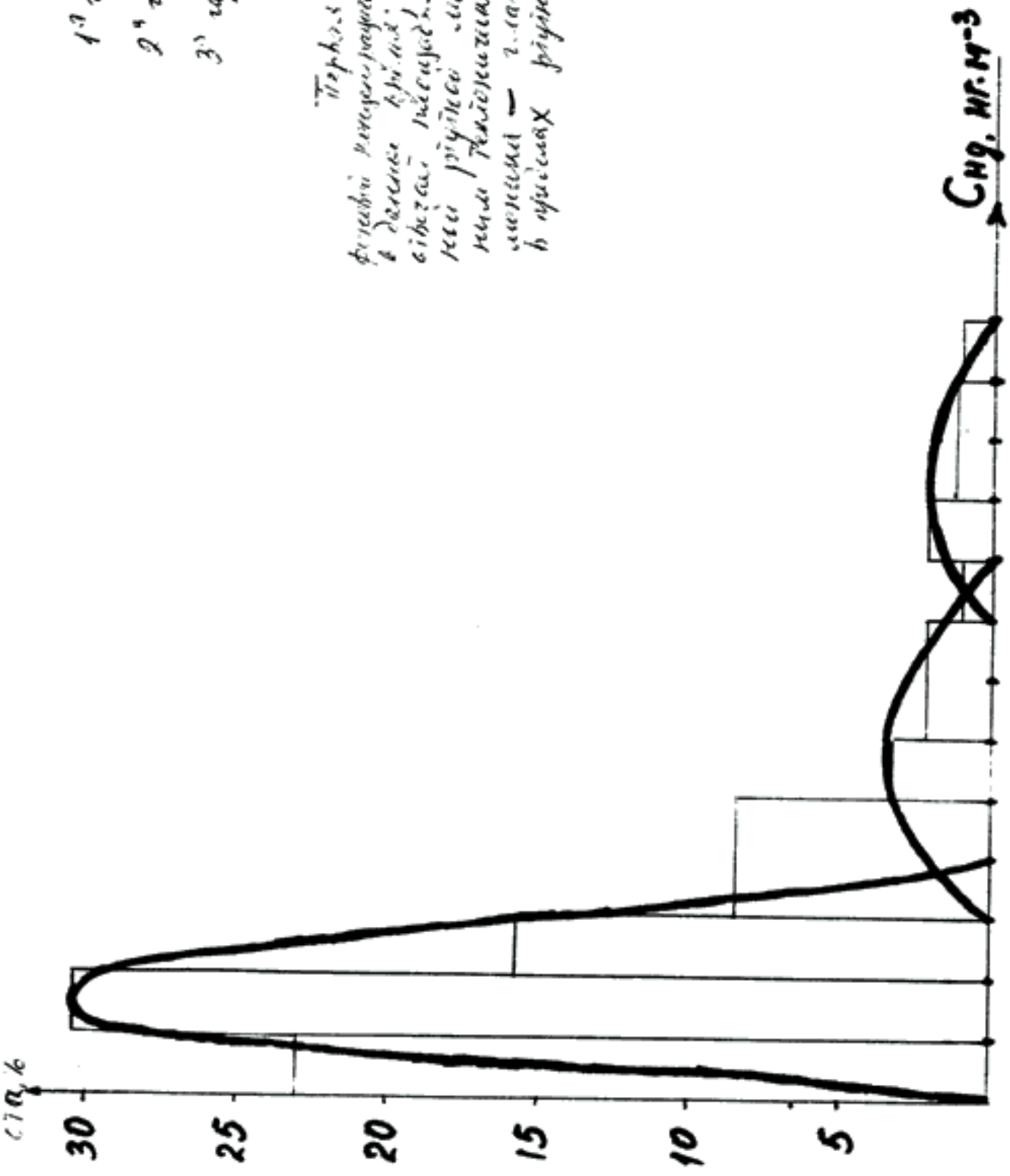
$N = 95$

1^я группа: $\bar{X}_{группы} = 71.5$

2^я группа: $\bar{X}_{группы} = 306$

3^я группа: $\bar{X}_{группы} = 1765$

Третья группа описывается
функцией плотности вероятности
в форме кривой Гаусса, причем
сдвига, дисперсия, параметр и сред
нее значение соответствуют
данной функции плотности вероятности
и стандартной функции Гаусса
в указанных пределах.



0 50 100 150 200 300 400 500 700 900 1100 1500 2000 5000

Функция плотности вероятности в форме Гаусса
Азия, 14-19 августа 1989 года

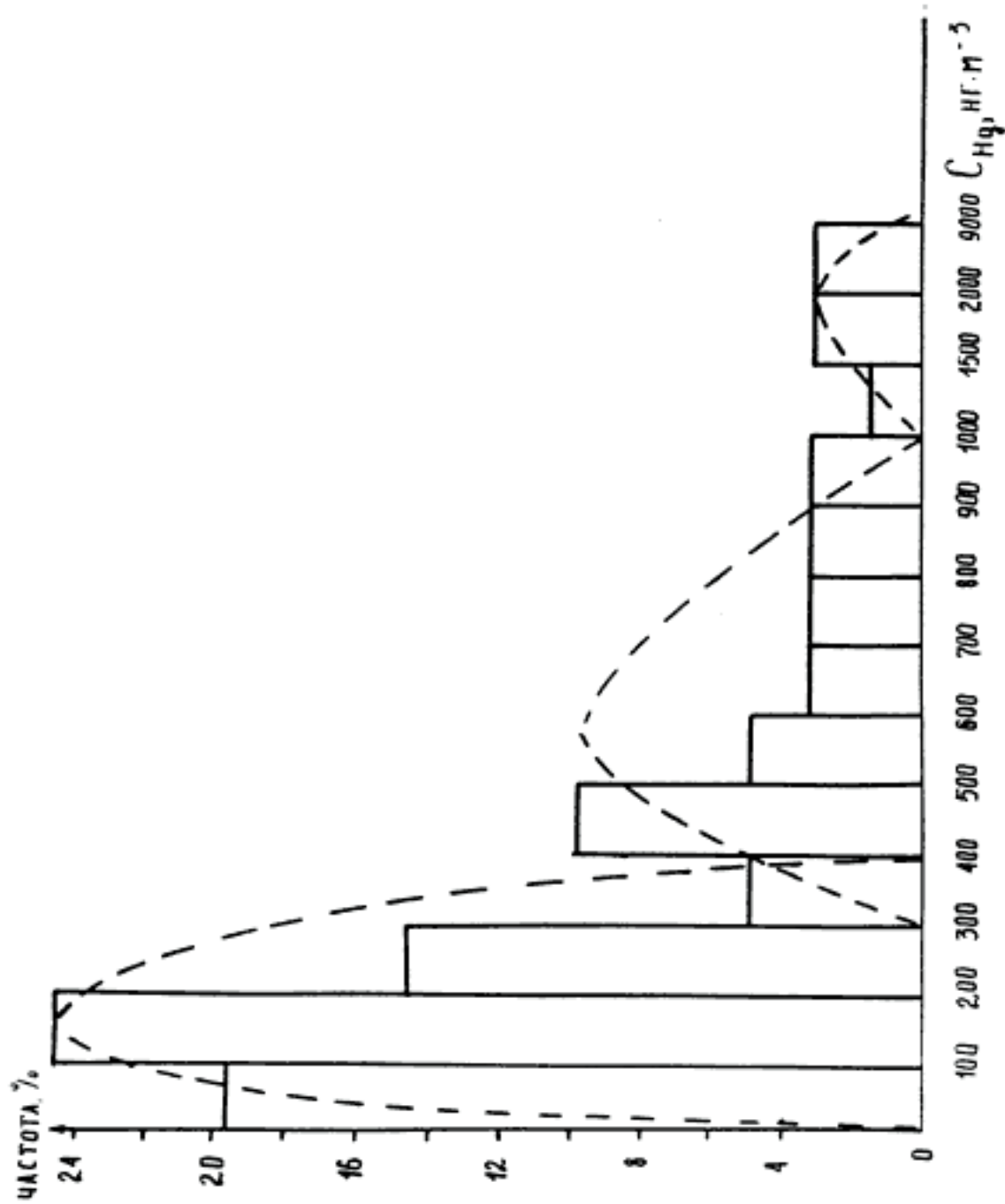


Рис. Гистограмма распределения ртути в атмосфере в газовой фазе ;
 Алтай, В. Уймон, 13 - 15 августа 1988 года.

кожу порівняти отримані результати колишніх польових робіт на Аліас.

Вимірні концентрації річчи в приземній шві атмосфері проводилися на Аліас в 1989 році, якими продовжили такі ж 1988 року, с той же метою відбору проб и их аналізу.

Потомля привести некіторі характеристики полі концентрації сульфідній фазі річчи по результатам робіт 1989 року.

Проведено 45 проб профільних вимірювань и 150 годин годинових ретельних спостережень в зоні Катунського району (с. Анос).

Профільні вимірювання річчи мали предельні колибання від $\sim 0,4$ до $4735 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$ річчи в повітрі.

Спостереження на ретельній годині указували на більш значительні колибання річчи в атмосфері: від $0,4$ до $11815 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$ повітря.

Приводимо на гістограмі розподілення річчи, указували на призначені сформировані концентрації річчи, в передположенні отруєння (или несприятливого впливу) антропогенних факторів.

Концентрації річчи вдалі Катунської тектонічної зони (рис 2) отримують більшої значимості, що являється характерною напруженістю и збалансованістю природної саморегулюючої системи (збалансованістю співвідношення виходячих потоків річчи и виходячих потоків). Всі ці концентрації річчи в атмосфері світової, в першому приближенні, зони підвищених концентрацій річчи в кородах.

Полі концентрації річчи вдалі Чуйського Трація (рис 3) характерні меншою амплітудою колибання и, відповідально, меншою напруженістю.

Єдиничні вимірювання річчи в шлюві сівра востань потічки.

$660 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $500 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$ свѣтлостенно.

Далее. По сравнению с измеренными 1988 года, концентрация ртуть в целом увеличилась примерно на порядок.

Причины подобных многолетних вариаций, отмечаемых нами и по акватории оз. Байкал, не совсем понятны и требуются их дальнейшее изучение.

Как "смотрится" результаты по концентрации ртуть по мировой данности? В Европе концентрации ртуть на побережье Атлантики $\sim 10 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$, а юг Сибири - средние концентрации $> 300 \text{ нг} \cdot \text{м}^{-3}$. Измерения в Чехословакии, даже в загрязненной области, показывают концентрации вблизи западноевропейских. Это особый разговор и оставим его до поры.

Всего доброго. С уважением Г. Новиков.

5 августа 1989 года