

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НУЛЬВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РТУТИ

Алехин Ю.В., Ковальская Н.В., Минубаева З.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет

alekhin@geol.msu.ru

Факс: (095) 939-26-78; тел.: (095) 939-48-08

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 02-05-65158)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-2

Проблему техногенного загрязнения ртутью мало назвать актуальной. Ей уделяется большое внимание во всем мире в связи с возрастающими потоками эмиссии техногенной ртути, существенно влияющими на глобальный баланс в окружающей среде. В настоящее время ртуть является одним из немногих элементов, для которого источники техногенного поступления могут быть сопоставимы в геохимическом цикле этого элемента с природными источниками. Увеличивающаяся общая антропогенная нагрузка на природные комплексы, очень часто приводит к тому, что уже имеющаяся в среде обитания человека ртуть переходит в более подвижные и существенно более токсичные формы. Важно учитывать, что в природе развиты процессы взаимного перехода трех валентных форм ртути: элементарной (Hg^0) и катионных (Hg_2^{2+}), (Hg^{2+}), сильно закомплексованных. Они контрастно различаются своей растворимостью и летучестью, и поэтому миграционной подвижностью.

К причинам повышенного внимания ко ртути можно отнести и то, что она принадлежит к группе элементов (Cd, Zn, Pb, Cu, As, Sb, Sn, Bi, Hg, Au, Ag, Se, I), для которых при подсчете общего баланса (с учетом всех известных источников поступления элементов: океанической, континентальной и антропогенной составляющих) получены значительные расхождения расчетных концентраций и данных натурных наблюдений по составу аэрозолей, что указывает на их поступление из каких-то неучтенных источников. Это дает повод предположить существование некоего глобального процесса, рассредоточенного по поверхности Земли, с небольшой плотностью потока – так называемой холодной газовой эндогенной эмиссии – выделения породами литосферы преимущественно не литофильных элементов. Для ртути эта версия наиболее вероятна, однако, возможные формы и темпы газовой миграции, а также скорости и ведущие механизмы окисления и комплексообразования изучены недостаточно.

В нашей работе проведены две серии методически различных экспериментов по исследованию миграционных свойств паров ртути и их гидратации. Первая серия посвящена изучению гидратации ее паров в газо-паровой фазе при 180°C в системе $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$. Для этого микроконтейнеры с жидкой ртутью уравнивались в титановых автоклавах при переменных давлениях паров воды. Было поставлено 2 серии, различающиеся по времени переуравнивания – 48 и 72 часа. Установлено, что пары ртути не гидратируются, так как испарившиеся количества ртути (определенные методом потери веса) достаточно точно отвечают давлению пара ртути в краевой системе (рис.1.), что, возможно, позволяет распространить этот вывод и на другие температуры.

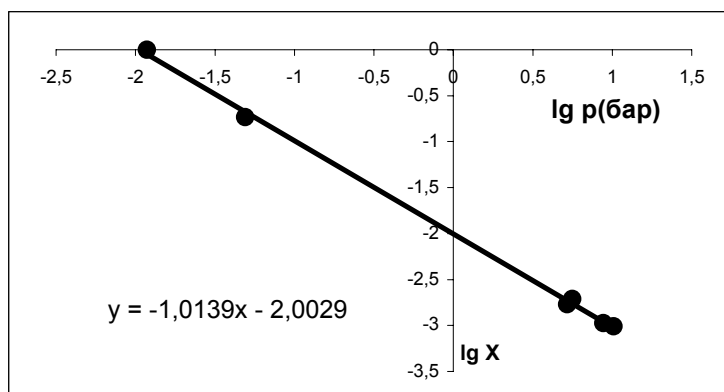


Рис.1. Мольная доля ртути в газовой фазе системы $\text{Hg}-\text{H}_2\text{O}$ при 180°C .

Угловой коэффициент уравнения регрессии -1 соответствует негидратированной форме Hg^0 . Аппроксимированное давление пара ртути при $\lg X=0$ ($\lg p=-1,98$) незначительно отличается от известного давления пара ($\lg p=-1,93$) в краевой системе.

Диффузионная миграция паров из жидкой ртути исследовалась во второй серии экспериментов на колонках из суглинков юрского возраста с фоновым содержанием ртути

0,024 ppm и естественной влажностью при варьировании граничными условиями (рис.2), когда эмиссия паров ртути задавалась ее испарением из образца такого же суглинка с содержанием жидкой ртути (780 ppm). Во всех трех случаях сформировался близкий к линейному (слабо асимптотический) диффузионный профиль при адсорбции ртути на суглинке. Это позволило определить сформировавшийся при испарении ртути градиент концентрации, плотность потока ртути и величину полного адсорбционного насыщения оснований колонок из суглинков на контакте с капельножидкой ртутью. Во всех случаях между суглинком как средой диффузионного транспорта и загрязненным образцом в основании колонок сохранился резкий концентрационный скачок (На контакте двух сред – 780 ppm и 38,6 – 43,4 ppm.) – такими не бывают ни диффузионные, ни фильтрационные профили в однородной среде. Такой профиль возможен лишь в случае полного адсорбционного насыщения оснований колонок из суглинков на контакте с грязным образцом, содержащим избыток капельно - жидкой ртути, т.е. при достижении адсорбционного равновесия с насыщенными парами ртути.

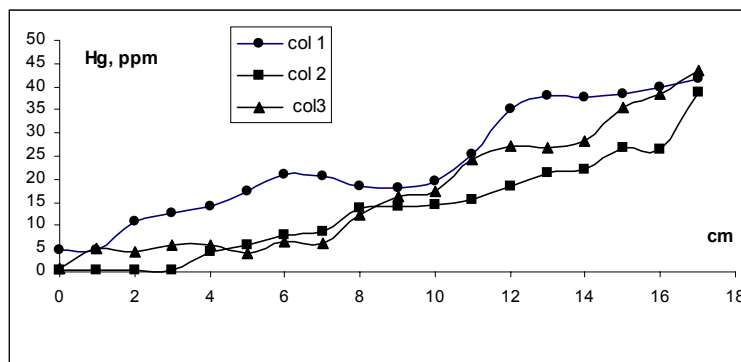


Рис.2. Диффузионные профили концентрации ртути в суглинках. Колонка 1 – открыта на атмосферу. Колонки 2,3 – изолированы. В кол. 3 суглинок перекрыт цеолитом для задания более низкого давления паров ртути как граничного условия. Время проведения опыта – 100 дней. $T=20^{\circ}\text{C}$. Анализ – послойный через 1 сантиметр.

Для каждого образца после послойного анализа несложно составить материальные балансы, причем для колонок 2-3 эти балансы эмиссии из грязного образца – полные. Во всех трех случаях суммарные эмиссии из грязных образцов сопоставимы, т.е. за 100 дней

$$\Sigma \text{ эмиссия} = C_{\text{ср}} * m_{\text{глины}} = \frac{1}{2} C_{\text{макс}} * m_{\text{глины}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ мг/г} * 150 \text{ г} = 3 \text{ мг}$$

Если аппроксимировать диффузионные профили линейными зависимостями, то несложно рассчитать плотность молярного потока ртути (J) (с учетом атомной массы), равную $2 \cdot 10^{-8}$ моль/см² день. Используя соотношения

$$J = D_{\text{эф}} * \text{grad} C_{\text{Hg}}, \text{ где } \text{grad} C_{\text{Hg}} = \Delta C / l = \Delta C / (\xi * h)$$

(где l – длина пути с учетом фактора извилистости ξ при высоте колонки h), приходим к значению $D_{\text{эф}} \sim 1 \text{ см}^2/\text{сут}$ или $1.16 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, что позволяет утверждать, что процесс адсорбции и миграции ртути лимитирован не газовой диффузией, а наиболее медленным процессом диффузии по жидкой фазе влажного образца. Предел насыщения (во всех колонках около 40 ppm), и наличие резкого концентрационного скачка в основании колонок, скорее всего, связаны с тем, что это максимальная емкость поглощения при равновесии с насыщенными парами нульвалентной ртути при неизбежном появлении других валентных форм в результате окисления на влажной минеральной поверхности. Устойчивость значения концентрации ртути в основании колонок открывает интересные перспективы для оценки потока эмиссии ртути из литосферы сравнением значений кларков ртути в различных типах пород и экспериментальных данных по их адсорбционной емкости в отношении насыщенных паров элементарной ртути.