

МИГРАЦИЯ РТУТИ, В ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ С ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКИМИ СОДЕРЖАНИЯМИ РТУТИ (УРСКОЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩЕ, КЕМЕРОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

М.А. Густайтис, И.Н. Мягкая, Б.Л. Щербов, Е.В. Лазарева

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3, Россия

На примере Урского хвостохранилища изучены закономерности распределения форм нахождения ртути в природно-техногенной системе с высокими содержаниями элемента. Установлены повышенные содержания ртути в колодезных водах, также определены формы нахождения Hg в рыбе, растениях и грибах.

химические формы ртути, сульфидные хвостохранилища

MIGRATION OF MERCURY IN TECHNOGENIC SYSTEMS WITH EXTREMELY HIGH HG LEVELS (URSK TAILINGS, KEMEROVO REGION)

M.A. Gustaitis, I.N. Myagkaya, B.L. Shcherbov, E.V. Lazareva

The study of distribution Hg speciation in natural and technogenic systems for example of the Ursk tailing was done. The high values of Hg in well waters were determined. Also the mercury speciation in a fish, plants and mushrooms were established.

mercury species, sulfide-bearing tailing

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что соединения Hg крайне токсичны и имеют в природе большое разнообразие химических форм. Наибольшую опасность для населения представляют ее органические производные, которые в некоторых объектах окружающей среды накапливаются в довольно существенных количествах и попадают в пищевые цепи человека с водой и пищей [5]. Примером могут служить массовые отравления населения Японии (болезнь Минамата) Hg в 1943–1970 гг. из-за слива заводом Тиссо большого количества сточных вод, загрязненных солями метилртути.

Одним из серьезных источников загрязнения окружающей среды являются складированные отходы обогатительного производства, содержащие Hg. В пределах горного обрамления Кузбасса эксплуатируются месторождения железных руд, коренного и россыпного золота, цинка и других полезных ископаемых. В том числе опасность для окружающей среды представляют отвалы, поскольку до недавнего времени повсеместно для извлечения золота использовалась амальгамация Hg [9]. В рудах, отходы которых складированы в Урском хвостохранилище (Кемеровская область) содержание Hg было достаточно высокое (в первичных ≈ 100 мкг/г, в окисленных ≈ 20 – 30 мкг/г), что обеспечило ее повышенный местный фон в объектах окружающей среды не только вокруг хвостохранилища, но и на удалении от него. В рамках данного исследования было определено содержание форм ртути (HgS , HgX_2 и CH_3HgX , где $X - Cl^-, SO_4^{2-}$) в системе «субстрат – корни растений – надземные части растения», на данной территории (рис. 1).

Установлены формы нахождения Hg в грибах и рыбе; определены содержания элемента в питьевых водах посёлка, особенно в колодцах, вблизи складированных отходов.

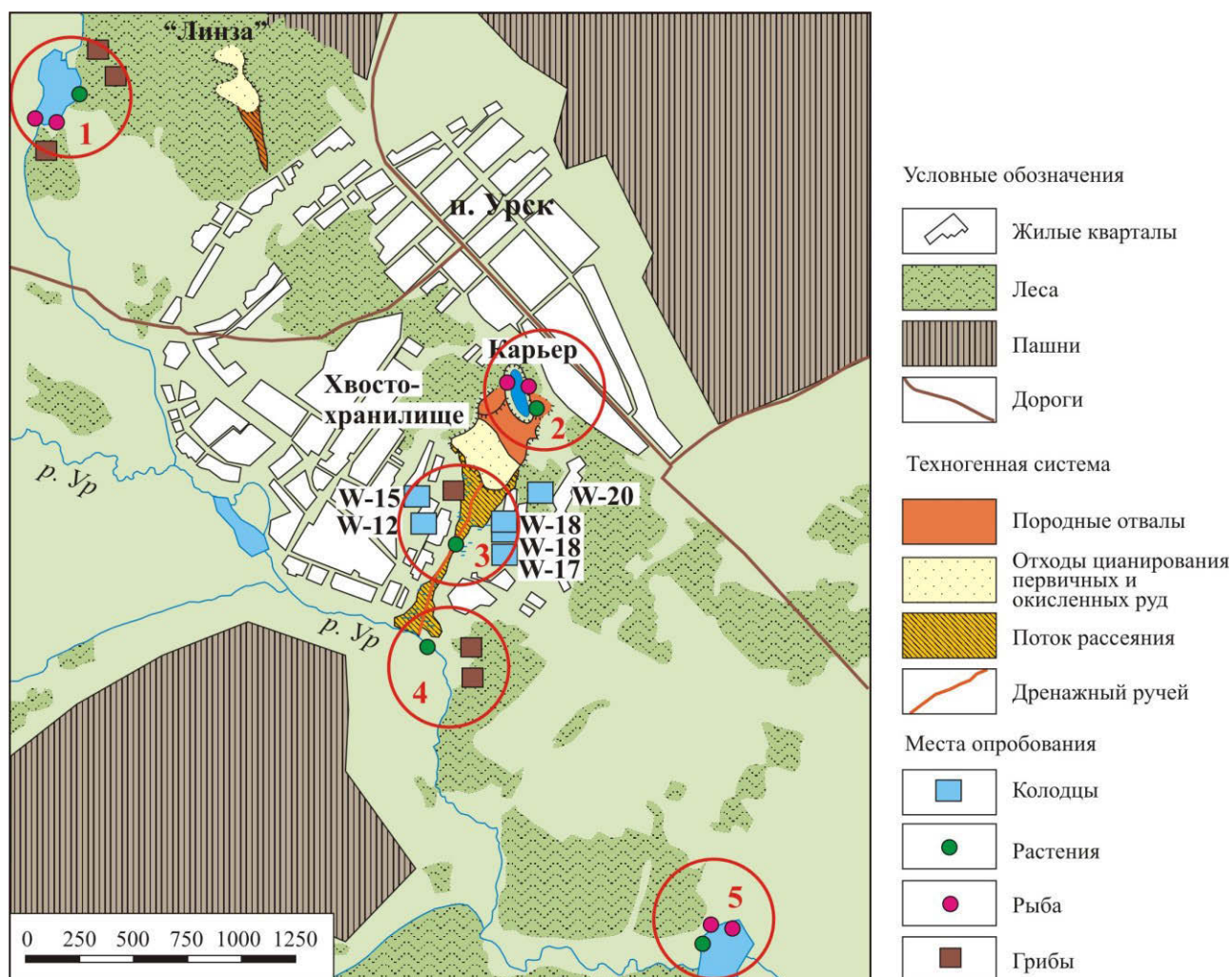


Рис. 1 Схема отбора проб в зоне Урского хвостохранилища.

Красными кругами обозначены участки опробования: 1 – на удалении от хвостохранилища; 2 – участок карьера; 3 – участок средней части потока рассеяния хвостохранилища; 4 – участок расположенный в месте впадения дренажного ручья в р. Ур; 5 – р. Ур в 5 км по течению ниже места впадения дренажного ручья.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ново-Урское месторождение, самое крупное среди Урской группы колчеданных медно-цинковых проявлений, расположено в Кемеровской области. Месторождение было открыто и стало разрабатываться в начале 40-х годов XX-го века [8]. Хвостохранилище сформировано из отходов цианирования, как первичных сульфидных руд, так и руд зоны окисления. По логу, где располагается хвостохранилище, протекает естественный ручей, воды которого в процессе взаимодействия с сульфидным веществом подкисляются до $pH = 2$, а состав меняется с $Ca-Mg-HCO_3$ до $Fe-Al-SO_4$. Содержание Hg в растворе дренажного ручья составляет от 4 до 47 мкг/г в зависимости от сезона. Отходы не закреплены и на протяжении 70-ти лет существования хвостохранилища размывались дождевыми и

паводковыми водами. Заболоченная территория лога, расположенная ниже хранилища вплоть до реки Ур (приток р. Иня) покрыта снесённым веществом отходов. Её растительность уничтожена в результате воздействия кислых дренажных растворов. Снесённое вещество перекрывает торф, причем над материалом отходов еще сохранились болотные кочки. Расположение хвостохранилища между жилыми кварталами поселка позволяет также оценить распространение Hg по трофическим цепям: вода – донные осадки – рыба, почвы – грибы и т. д. (см. рис. 1).

В колодезной и родниковой воде, отобранной в районе жилых кварталов, находящихся около хвостохранилища, определили: содержание Hg, общую минерализацию и жесткость. Также была отобрана водопроводная вода из центрального водопровода поселка (W-12). Пробы воды отобраны в посуду из светлого стекла и подкислены концентрированной HNO₃ двойной перегонки (1 мл на 200 мл пробы). Основной ионный состав природных вод и дренажных растворов установлен методом капиллярного электрофореза («Капель 103P»). Определение суммарного содержания Hg в природных и колодезных водах проведено методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара после концентрирования на золотом сорбенте («Perkin Elmer» 3030B) [2].

Растения опробовались как на территории хвостохранилища, так и на удалении от него (см. рис. 1). Для этой цели были отобраны преобладающие виды прибрежных растений – камыш лесной (*Spirpus sylvaticus* S.) и камыш морской (*Spirpus maritimus* L.) [1]. Растения были отмыты, в чистой потом в дистиллированной воде и разделены на надземную и корневую части. Далее растения и субстрат, в котором они произрастали, были высушены до воздушно-сухого состояния.

Для изучения распределения химических форм Hg в растениях и субстрате применен разработанный авторами гибридный метод, сочетающий термический анализ с атомно-абсорбционным детектированием, в основе которого лежит различие в температурах испарения для различных соединений ртути [12]. В работе использовали анализатор ртути (РА-915⁺, «Люмэкс») с пиролитической приставкой РП-91С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На расстоянии 50–250 м от складированных отходов расположены жилые кварталы, население которых, использует только колодезные и родниковые воды, поскольку центральное водоснабжение в данном районе поселка отсутствует. Полученные данные показали, что пробы вод (W-17 и W-18), не пригодны для использования в качестве питьевой воды. Содержание Hg превышает ПДК в 3 раза (табл. 1). Растения легко поглощают Hg корневой системой из питающих растворов. Также известна особенность растений, произрастающих на загрязненных территориях, накапливать гораздо больше Hg, чем в нормальных условиях. Однако для многих растений, даже в условиях сильного ртутного загрязнения, дополнительное ее потребление ограничено [6].

Таблица 1. Содержание ртути в родниковой и колодезной воде в районе Урского хвостохранилища

№ пробы	Hg, мкг/л	Жесткость, мг/экв.	Минерализация, мг/л
W-12	0,1	4,6	330
W-15	<0,02	н.о.	н.о.
W-17	1,33	10,4	600
W-18	1,55	16,7	980
W-20	0,1	н.о.	н.о.
ПДК [10]	0,5	7-10	1000-1500

Примечание: н.о. – не определяли.

Установлено, что Hg в надземных частях растений находится в метилированной форме (0,59–2,75 мкг/г) (рис. 2). В корнях растений на удалении от хвостохранилища Hg также находится в метилированной форме. В среднем ее содержание составляет 0,96 мкг/г. В непосредственной близости от хвостохранилища Hg в корнях растений присутствует в окисленной (HgX_2), метилированной (CH_3HgX) форме и в виде HgS . Метилированная форма явно преобладает (до 10 мкг/г). Присутствие неорганической Hg объясняется наличием частиц почвы на корнях, которая могла быть не до конца отмыта.

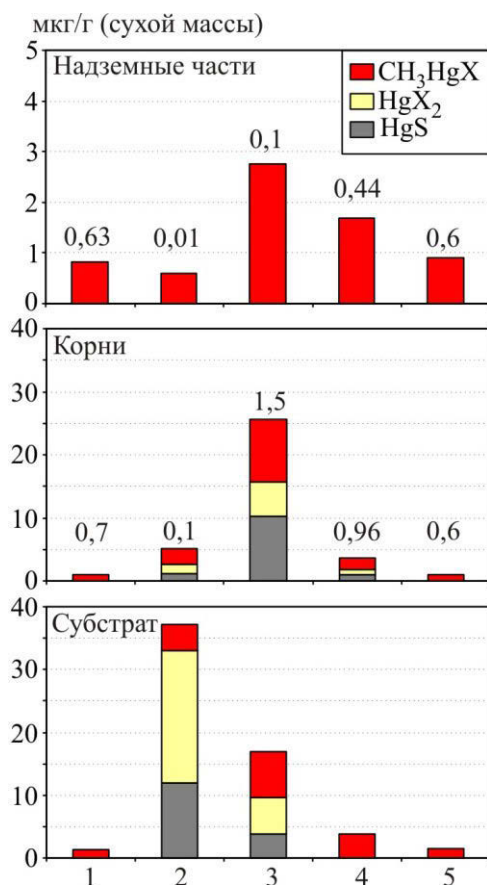


Рис. 2. Распределение форм нахождения Hg и коэффициенты биологического накопления в системе «субстрат – корни растения – надземные части растения» на удалении и вокруг Урского хвостохранилища: X- SO₄, Cl и др.

Примечание: с 1 по 5 по оси X - обозначены участки опробования, цифры над столбиками коэффициенты биологического накопления.

В субстратах, где произрастают растения, присутствуют все вышеупомянутые формы, однако соотношение их сильно отличается. В почвах, отобранных на берегу затопленного карьера, где ранее добывались руды, преобладают окисленная форма (21 мкг/г)

и сульфид ртути (12 мкг/г), а в пробе, отобранного потоке рассеяния хвостохранилища, преобладает метилированная форма (7,3 мкг/г). Содержание Hg в субстрате в зоне влияния хвостохранилища превышает ПДК (2,1 мкг/г) [3]: на берегу затопленного карьера в 17 раз, в потоке рассеяния – в 8 раз, в месте впадения дренажного ручья – в 1,8 раз. Важно отметить, что содержание Hg в растениях, отобранных в карьере ниже, чем в потоке рассеяния, а концентрация ртути в субстрате потока рассеяния в 3 раза меньше, чем в карьере. Максимальные концентрации Hg в растениях установлены в потоке рассеяния отходов обогащения (надземная часть – 2,8 мкг/г, корни – 25,7 мкг/г), в субстрате – материале, отобранном на берегу карьера, где добывались руды (37,2 мкг/г). Однако, содержания Hg в растениях из карьера значительно меньше (надземная часть – 0,59 мкг/г, корни – 5,2 мкг/г), чем на отвалах. Вероятно, определяющим фактором служит не содержание элемента в субстрате, а его доступность для растения, или уровень концентрации в растворе.

По данным исследования, вычислены коэффициенты биологического накопления (КБН) ртути растениями. Для территорий, удаленных от хвостохранилища (участки 1 и 5), Hg аккумулируется надземными частями растений и корнями из субстрата одинаково (КБН = 0,6–0,7). В непосредственной близости от хвостохранилища, аккумуляция надземными частями растений значительно ниже (КБН = 0,01–0,44). Однако в корнях растений, отобранных на данной территории, происходит значительное накопление Hg (КБН = 0,1–1,5).

Особую опасность в экологическом отношении представляет способность съедобных грибов к гипераккумуляции тяжелых металлов в районах промышленных выбросов, около крупных городов. Эта способность выражена гораздо резче, чем у высших растений и других организмов [4]. Исследование различных видов грибов на наличие в них Hg показало, что концентрация Hg в грибах превышает значения ПДК как на удалении от отходов, так и в районе хвостохранилища (табл. 2). Максимальные превышения (в 400 раз) зафиксировано в свинушках собранных около отвалов. Исходя из данных КБН в грибах, накопление Hg происходит значительно активнее отобранных на удалении от отвалов, чем на отвалах. Вероятнее всего, накопление ртути в грибах идет по такому же механизму что и в растениях [6].

Таблица 2. Содержание Hg в грибах в районе Урского хвостохранилища

<i>Вид грибов</i>	<i>на удалении от отходов, Hg в мкг/г</i>	<i>КБН</i>	<i>на хвостохранилище, Hg в мкг/г</i>	<i>КБН</i>
Белые	1,0	30	8,9	2
Сыроежки	0,065	2,0	5,8	1,4
Свинушки	0,45	13,6	20	4,7
ПДК [10]	0,05			

Примечание: КБН – коэффициент биологического накопления в грибах

Для рыб, токсичность соединений Hg зависит от их видовой принадлежности и условий окружающей среды. В рыбе, которая была поймана в водоемах неподалеку от

отвалов, установлены достаточно высокие содержания Hg (0,6 и 0,3 мкг/г для хищных и нехищных рыб, соответственно), но согласно САНПиН 2.3.2.560–96 они не превышают предельно допустимых концентраций. Важно отметить, что концентрации Hg у бентофагов (карась) выше, чем у ихтиофагов (окунь), поскольку её накопление происходит вверх по трофической цепочке, из-за того, что Hg практически не выводится из живых организмов [7], что подтверждают рассчитанные нами коэффициенты концентрирования (табл. 3).

Таблица 3. Содержание Hg в рыбе в зоне влияния Урского хвостохранилища

Место отбора	Вид	CH ₃ Hg ⁺ , мкг/г (в пересчете на сырую массу)	Коэффициент биологического накопления
1	Окунь	0.25	1.25
1	Карась	0.16	8
2	Окунь	0.44	1.6
2	Рак	0.83	3.0
5	Окунь	0.52	3.1

Примечание: КБН = C (мкг/г) в рыбе/C (мкг/л) в воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что Hg из складированных отходов попадает в подземные воды, загрязняя колодцы и родники, в результате чего существует вероятность отравления ртутью, жителям п. Урск, не рекомендуется употреблять колодезные и родниковые воды в непосредственной близости от хвостохранилища. Установлено, что обнаруженная Hg в рыбе находится в метилированной форме, несмотря на то что, ртуть в поверхностных водах практически не обнаружена [13]. Поэтому следует резко ограничить или запретить употребление ее, поскольку это может нанести вред здоровью. Безусловно, употребление грибов, произрастающих как вблизи отвалов, так и на удалении от них, крайне опасно для человеческого организма, на что должны обратить внимание экологические и санитарно-гигиенические службы Кемеровской области.

Работа выполнена при поддержке: РФФИ 14-05-31280.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ю.Е., Вехов В.Н., Гапочка Г.П. и др. Травянистые растения СССР. Том 1. М.: Мысль, 1971. 487 с.
2. Аношин Г.Н., Маликова И.Н., Ковалев С.И. и др. Ртуть в окружающей среде Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития, 1995. Т. 3. № 1–2. С. 69–11.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
4. Горбунова И.А. Тяжелые металлы и радионуклиды в плодовых телах микромицетов в Республике Алтай // СЭЖ, 1999. №3. С. 77–280.

5. Грановский Э.И., Хасенова С.К., Даришева А.М. и др. Загрязнение ртутью окружающей среды и методы демеркуризации. Аналитический обзор. Алматы: КазгосИНТИ, 2001. 98 с.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
7. Кузубова Л.И., Шуваева О.В., Аношин Г.Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) Аналит. обзор/ ГПНТБ СО РАН. ИНХ, Аналит. центр ОИГТМ СО РАН. Новосибирск, 2000. 82 с.
8. Нестеренко Г.В., Осинцев С.Р., Портников Д.И. и др. Формирование и источники питания россыпей Северо-Восточного Салаира// Условия образования, принципы прогноза и поисков золоторудных месторождений. Тр. ИГиГ, Вып. 533. Новосибирск: Наука, 1983. С. 166–194.
9. Росляков Н.А., Кириллова О.В. Ртутное загрязнение окружающей среды при добыче золота в России // Химия в интересах устойчивого развития, 1995. Т. 3. № 1–2. С. 43–55.
10. Санитарные нормы и правила. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников. Минздрав России, Москва, 2003.
11. Санитарные нормы и правила. СанПиН 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. Минздрав России, Москва, 1996.
12. Shuvaeva O.V., Gustaytis M.A., Anoshin G.N. Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // *Analyt. Chim. Acta*, Vol. 621, (2008), P 148-154.
13. Gustaytis M.A., Lazareva E.V., Myagkaya I.N. et al. Mercury species in solid matter of the Ursk tailing dispersion train (Ursk village, Kemerovo region, Russia) // 22-27 September 2012. Rome, Italy. The International Conference on Heavy Metals in the Environment (16th ICHMET) Abstracts. The E3S Web of Conferences journal. EDP Sciences. V. 1. 2013. P. 19007–19011.