

## Распределение тяжёлых металлов и фтора в природных водах в зоне влияния криолитового производства

*А.А. Шайхутдинова, к.т.н., ФГБОУ ВО Оренбургский ГУ,  
О.Н. Немерешина, к.б.н., ФГБОУ ВО Оренбургский ГМУ,  
Н.Ф. Гусев, д.б.н., ФГБОУ ВО Оренбургский ГАУ*

Проблема водных ресурсов в современном мире считается одной из глобальных проблем охраны окружающей среды, так как вода — это не только здоровье и благополучие населения, но и жизнь животного и растительного мира. Важнейшим показателем качества окружающей природной среды является степень чистоты поверхностных вод. Под загрязнением водоёмов понимают снижение их биосферных функций и экологического значения в результате поступления вредных веществ. Удовлетворение качества воды водоисточников гигиеническим требованиям оценивается по отсутствию неблагоприятного, вредного влияния на здоровье населения. Кроме поверхностных вод постоянно загрязняются и подземные воды, в первую очередь в районах крупных промышленных центров [1, 2].

Среди химических загрязнений в число наиболее распространённых на сегодняшний день входят тяжёлые металлы [3]. По биологической классификации элементов биогенные металлы делятся на микроэлементы и ультрамикроэлементы. К микроэлементам относятся медь, цинк, молибден, кобальт, марганец, никель и другие. Таким образом термины «тяжёлые металлы» и «микроэлементы» зачастую охватывают одни и те же химические элементы, а употребление

того или иного термина зависит от концентрации. Наиболее токсичными представителями тяжёлых металлов считаются ртуть, свинец и кадмий. Большинство из них являются жизненно необходимыми для организмов, выполняя ряд биогенных функций.

Тем не менее высокие концентрации тяжёлых металлов в тканях оказывают токсическое воздействие, вызывая физиологические нарушения, оказывая канцерогенное, мутагенное, эмбриотоксическое, тератогенное, нейротоксическое, гепатотоксическое и общетоксическое действие.

Тяжёлые металлы поступают в водоёмы из естественных источников, со сточными водами многих промышленных и сельскохозяйственных предприятий и атмосферными осадками.

Поступая в водоёмы, тяжёлые металлы включаются в круговорот веществ. Тяжёлые металлы в водной среде находятся в растворённом и адсорбированном состоянии. Соли тяжёлых металлов связываются буферной системой природных вод, переходя в слаборастворимые гидроокиси, карбонаты, сульфиды и фосфаты, выпадающие в осадок, а также тяжёлые металлы образуют металлорганические комплексы, адсорбируемые донными осадками. Таким образом, в природной водной среде происходит детоксикация тяжёлых металлов вследствие снижения концентрации их свободных ионов. Водные экосистемы способны нейтрализовать без нарушения функционирования их компонентов некоторое количество тяжёлых

металлов, определяемое величиной буферной ёмкости экосистемы [4].

Биогенное назначение фтора заключается в том, что он может участвовать в образовании гормона щитовидной железы, что влияет на её функциональность, на обмен витаминами и образование соединений с активаторами ферментных систем. Фтор является участником формирования зубов и костей, оказывает влияние на обмен углеводов и жиров. При длительном воздействии высоких доз фтора на зубы имеется возможность возникновения флюороза, что проявляется в изменении цвета эмали, ломкости и выкрашивании. При передозировке фтора отмечают тошноту, рвоту с кровью, диарею, боль в животе. Воздействие высоких концентраций фтора в результате приводит к ослаблению костей и флюорозу скелета. Более экстремальное воздействие фтора может привести к смерти [5].

Количество фтора, поступающее в организм человека, зависит от качества воздуха и питьевой воды и рациона питания.

Следует отметить, что фтор относится к веществам с санитарно-токсикологическим показателем вредности с классом опасности 2 и его предельно допустимая концентрация для водоёмов рыбохозяйственного назначения составляет 0,05 мг/л.

В настоящее время серьёзную экологическую проблему для городов Урала представляют отходы промышленных производств, наибольший объём которых сконцентрирован вокруг промышленных центров. Поэтому в рамках настоящего исследования нами поставлена цель – изучить содержание тяжёлых металлов и фтора в поверхностных и подземных водах, а также в снежном покрове на территории города Кувандыка Оренбургской области для оценки риска возникновения негативных эффектов и рисков заболеваемости населения от употребления родниковых вод.

Следует отметить, что на территории Кувандыкского района низкая обеспеченность поверхностными водами, пригодными для хозяйственно-питьевого водоснабжения, поэтому в качестве основного источника водоснабжения для населённых пунктов используются подземные воды. Поверхностные воды используются для полива приусадебных участков и в рекреационных целях [6].

В течение многих лет важнейшим источником загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами и фтором являлся Южно-Уральский криолитовый завод, расположенный в центре Кувандыкского района Оренбургской области РФ, который на сегодняшний день входит в состав объединённой компании «Российский алюминий» (UC Rusal). Предприятие было запущено в эксплуатацию в 1954 г. Продукция предприятия поставлялась на большую часть алюминиевых заводов России. Для производства криолита на Южно-Уральском криолитовом заводе применялся

кислотный способ, который заключался в предварительном получении из плавикового шпата фтористого водорода, а затем плавиковой кислоты с последующей нейтрализацией её гидроксидом алюминия и каустической содой. В настоящее время совместно с ООО «РУСАЛ-ИТЦ» ведутся работы по предварительному технико-экономическому обоснованию производства фтористого алюминия сухим методом. Завод работает над снижением экологической нагрузки – разрабатывается проект для наращивания дамбы шламохранилища № 2. Южно-Уральский криолитовый завод предназначен для выпуска криолита искусственного, алюминия трифторида малокремнистого, алюминия сульфата и борной кислоты [7].

**Материал и методы исследования.** Для Кувандыкского района Оренбургской области важной задачей является рекультивация шламового поля криолитового производства и оценка миграции элементов в природных средах.

Для проведения исследования на содержание тяжёлых металлов в 2012 г. были взяты пробы воды из реки Кураганки, артезианской воды из скважины и атмосферных осадков в виде снега и определено содержание тяжёлых металлов: цинк, никель, хром, медь, свинец, марганец, кобальт, кадмий, железо, магний.

Отбор проб из скважины был проведён с использованием временно установленного насоса после продолжительной откачки воды. Поверхностные пробы из реки Кураганки были отобраны ниже впадения ручья Мулдакая с глубины 10–30 см от поверхности воды. Отбор проб снега производился в период максимального накопления влагозапаса в снеге в 1–2-й декаде марта, а также были взяты пробы свежеснежного покрова в ноябре.

Для проведения исследования на содержание фтора были отобраны пробы воды из ручья Мулдакая, рек Кураганки и Сакмары. Следует иметь в виду, что загрязнения могут быть неравномерно распространены по потоку реки, поэтому пробы отбирали в местах максимально бурного течения, где потоки хорошо перемешиваются. Пробоотборники помещали вниз по течению потока, располагая на глубине 10–30 см от поверхности воды [8] в период с 2006 по 2012 г.

Исследование на содержание фтора было проведено с использованием метода, который основан на способности фторид-иона образовывать растворимый в воде тройной комплекс сиренево-синего цвета, в состав которого входит лантан, ализарин-комплексон и фторид. Интенсивность окраски раствора фотометрировали при длине волны  $600 \pm 10$  нм [9].

Также был применён метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Пробы воды и снега изучали в условиях лаборатории ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный аграрный университет».

Река Кураганка, протекающая в зоне влияния Южно-Уральского криолитового завода (около 800 м), является левым притоком реки Сакмары и впадает в неё на территории г. Кувандыка. Местное население использует воду Кураганки для орошения и купания в тёплый период года [6].

Ручей Мулдакай – временный водоток. Русло ручья было создано искусственно во время сооружения шламохранилища № 2 Южно-Уральского криолитового завода и предназначалось для отведения от него талых вод. Движение талой воды начинается в апреле и заканчивается в конце июня. Ручей орошает значительный участок территории, непосредственно прилегающей к территории Южно-Уральского криолитового завода [6].

Сакмара – самый крупный приток реки Урала протяжённостью 798 км. На основании этого она относится к большим рекам. В зависимости от рельефа бассейна Сакмара относится к равнинным рекам. Сакмара является довольно полноводной рекой. Вода реки Сакмары используется для питьевых нужд населения города Кувандыка, а также для полива приусадебных участков и отдыха населения [10].

**Результаты исследования.** Результаты проведённого исследования природных вод на содержание тяжёлых металлов города Кувандыка представлены в таблицах 1 и 2.

Снежный покров города Кувандыка демонстрирует сезонное повышение концентрации всех исследуемых тяжёлых металлов в 1,02 – 1,90 раза, что связано с кумуляцией тяжёлых металлов за весь период снегостава на территории г. Кувандыка (табл. 1).

В воде, отобранной в реке Кураганке, отмечается превышение значений ПДК по никелю, свинцу, марганцу, кадмию и железу (табл. 2). Указанное мы считаем результатом поступления в воду реки Кураганки тяжёлых металлов из ручья Мулдакай, в который попадают примеси из старого шламохранилища Южно-Уральского криолитового завода, где много лет накапливались промышленные отходы.

Элементный состав артезианской воды включает в себя ряд тяжёлых металлов (табл. 2). Данный вид водоисточников является приоритетным в водообеспечении частного сектора города Кувандыка. Однако следует отметить, что в исследуемой воде наблюдается превышение ПДК по ряду тяжёлых металлов – никель, марганец, кобальт, кадмий, железо, которые способны накапливаться в тканях живых организмов до токсичных концентраций (табл. 2). Возможно, что обогащение артезианской воды указанными тяжёлыми металлами также связано с влиянием фильтрационных стоков шламохранилища Южно-Уральского криолитового завода.

Полученные результаты исследования поверхностных вод из ручья Мулдакай, рек Кураганки

1. Содержание тяжёлых металлов в атмосферных осадках ( $X \pm S_x$ )

Тяжёлый металл	Содержание металла, мкг/л	
	снег зимний	снег весенний
Zn	1,053±0,085	2,003±0,044
Ni	0,119±0,010	0,125±0,002
Cr	0,033±0,009	0,048±0,002
Cu	0,054±0,009	0,068±0,001
Pb	0,018±0,002	0,020±0,002
Mn	0,110±0,005	0,115±0,005
Co	0,046±0,002	0,047±0,002
Cd	0,012±0,001	0,020±0,001
Fe	2,362±0,041	3,360±0,082
Mg	0,261±0,012	0,368±0,011

2. Содержание тяжёлых металлов в природных водах ( $X \pm S_x$ )

Тяжёлый металл	Содержание металла, мкг/л		ПДК, мг/л
	река Кураганка	скважина	
Zn	2,036±0,031	2,153±0,033	5
Ni	0,132±0,003	0,129±0,004	0,1
Cr	0,059±0,003	0,045±0,002	0,1
Cu	0,077±0,001	0,061±0,001	1
Pb	0,036±0,002	0,021±0,002	0,03
Mn	0,122±0,004	0,116±0,004	0,1
Co	0,054±0,002	0,870±0,002	0,01
Cd	0,030±0,001	0,010±0,001	0,001
Fe	4,301±0,075	3,108±0,055	0,3
Mg	0,369±0,012	0,402±0,007	40

и Сакмары на содержание фтора представлены в таблице 3.

По данным, представленным в таблице 3, видно, что вода в ручье Мулдакае по содержанию фтора превышает предельно допустимую концентрацию в 30 – 165,2 раза. Максимальные превышения отмечены в 2006 г. – в 165,2 раза и в 2011 – в 114 раз. В реке Кураганке наблюдается снижение концентрации фтора по сравнению с содержанием в ручье Мулдакае и превышения значения ПДК составляют 4,4 – 10,6 раза. В реке Сакмаре снижение концентрации фтора незначительно по сравнению с Кураганкой, и концентрация составляет 3,8 – 11,4 значения ПДК.

**Выводы.** В результате проведённого исследования в составе природных вод города Кувандыка был обнаружен ряд микроэлементов, которые при определённых концентрациях способны проявлять

### 3. Результаты исследования поверхностных вод на содержание фтора

Год	Концентрация фтора в поверхностных водах, мг/л		
	ручей Мулдакай	река Кураганка	река Сакмара
2006	8,26	0,53	0,57
2007	1,5	0,22	0,19
2008	1,86	0,29	0,26
2009	2,56	0,33	0,27
2010	1,56	0,22	0,23
2011	5,7	0,36	0,34
2012	3,76	0,31	0,31

токсическое действие на организм — никель, марганец, кобальт, кадмий, железо, цинк, хром, магний и медь. Также в водной среде были определены концентрации свинца и кадмия, не обладающих биогенными свойствами, но обладающих высоким уровнем токсического действия и способных к кумуляции в живых организмах до токсичных концентраций.

В снеговом покрове г. Кувандыка отмечено в течение зимнего сезона увеличение содержания всех исследуемых элементов, что является следствием кумуляции элементов из атмосферного воздуха.

Наибольшее превышение значений ПДК по тяжёлым металлам отмечено в реке Кураганке, так как именно она напрямую обогащается тяжёлыми металлами из ручья Мулдакай, а следовательно, шламохранилища криолитового завода. Таким образом, превышение установленных норм содержания тяжёлых металлов над значениями предельно допустимой концентрации в реке Кураганке, по всей вероятности, связано с поступлением их из старого шламохранилища Южно-Уральского криолитового завода.

В артезианской воде также отмечено достаточно высокое содержание тяжёлых металлов (никель, марганец, кобальт, кадмий, железо), что, возможно, также связано не только с составом природных грунтов, но и с влиянием фильтрационных стоков шламохранилища Южно-Уральского криолитового завода.

Было установлено, что в поверхностных водах ручья Мулдакай и рек Кураганки и Сакмары, протекающих по территории г. Кувандыка, содержание фтора превышает предельно допустимую концентрацию для водоёмов рыбохозяйственного назначения. Максимальное превышение содержания фтора во всех исследуемых водоёмах отмечается в 2006 г. в 165,2 раза в ручье Мулдакае, в 10,6 раза — в реке Кураганке и в 11,4 раза — в реке Сакмаре. С учётом характера воздействия фтора на человека, животных и растения в значениях, превышающих ПДК, необходимо создать программу комплексного экологического мониторинга, а также применение сухого метода производства фтористого алюминия в деятельности ЮУКЗ после реконструкции приведёт к снижению образования фтора и, как следствие, улучшению экологической обстановки на территории г. Кувандыка.

Результаты проведённого исследования воды из поверхностных и подземных водоисточников и снежного покрова на территории г. Кувандыка свидетельствуют о необходимости регулярного мониторинга основных источников водоснабжения и природных вод.

### Литература

1. Ахметгалиева Г.А. Тяжёлые металлы и их биологическое воздействие на живой организм // Эколог — профессия будущего: матер. молодёж. науч. семина. Кемерово: Изд-во Кузбасского ГТУ им. Т. Ф. Горбачева, 2014. С. 11–15.
2. Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гривко Е.В. Распределение тяжёлых металлов в депонирующих средах в зоне влияния теплоэлектростанции // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. № 6 (62). С. 187–189.
3. Немерешина О.Н., Шайхутдинова А.А. Оценка содержания тяжёлых металлов в тканях *Polygonum aviculare* L. на техногенно загрязнённых территориях // Экология и промышленность России. 2012. № 9. С. 46–49.
4. Немерешина О.Н. Особенности накопления эссенциальных и токсических элементов в надземной части *Linaria vulgaris* L. на шламовом поле криолитового производства О.Н. Немерешина, Н.Ф. Гусев, Н.В. Чукова, В.В. Трубников // Вестник Оренбургского государственного университета. 2011. № 12 (131). С. 222–224.
5. Фториды в воде: влияние на организм, очистка, фторирование. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. URL: // <http://vse-o-vode.ru/zagryaznenie/soderzhanie-flora-v-pitevoj-vode>.
6. Гусев Н.Ф. Биологические особенности и перспективы использования растений рода *Veronica* L. (сем. Scrophulariaceae Juss.) лесостепного и степного Предуралья: автореф. дисс. ... докт. биол. наук. Оренбург, 2010. 39 с.
7. Город Кувандык. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. URL: // <http://www.kuvandyk.org>.
8. Р 52.24.353–2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2012.
9. ГОСТ 4386–89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1991.
10. Сакмара. Официальный сайт. [Электронный ресурс]. URL: // <https://ru.wikipedia.org/wiki/Сакмара>.