

УДК 550.40:551.3

В.А. Громова¹, Т.В. Шестакова², О.А. Липатникова³**ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОТОКОВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ХВОСТОХРАНИЛИЩА УРУПСКОГО ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО КОМБИНАТА⁴**

Поверхностные воды в районах горнорудной промышленности подвержены интенсивному загрязнению тяжелыми металлами и токсичными элементами. Проведено комплексное исследование состояния воды и донных отложений рек Богачуха и Уруп в районе расположения выведенного из эксплуатации хвостохранилища Урупского горно-обогатительного комбината. Оценено влияние хвостохранилища на содержание элементов в воде, взвеси и донных отложениях рек. Выявлены основные загрязнители поверхностных вод и донных отложений, а также формы распределения элементов в них.

Ключевые слова: хвостохранилище, микроэлементы, миграция, донные отложения, подвижные формы.

Surface water is contaminated by trace elements in mining areas. A complex study was carried out on the state of water and bottom sediments of two rivers in the area of the tailings of Urupsky's mining plant. The impact of tailings on the content of elements in the water, suspensions and bottom sediments was estimated. The main pollutants of the surface water and bottom sediments and also their element's forms were revealed.

Key words: tailings, trace elements, migration, bottom sediments, mobile forms.

Введение. Одна из актуальных проблем современности — загрязнение природных поверхностных вод тяжелыми металлами и другими токсичными элементами. Отходы при освоении месторождений полезных ископаемых в районах горнорудной промышленности — один из основных источников поступления тяжелых металлов в поверхностные водотоки, что делает важным и актуальным проведение в них эколого-геохимических исследований. Среди природно-техногенных образований, сформированных под воздействием горнодобывающей промышленности, наиболее динамичные элементы с отрицательным воздействием на природную среду — хвостохранилища, содержащие высокие концентрации токсичных элементов.

Впервые значительный уровень загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами и другими токсичными элементами вследствие их миграции из хвостохранилищ обнаружен в 1970-х гг. Изучение миграции элементов описано в работах зарубежных исследователей [Borman, Watson, 1976; Blair et al., 1980; Smith, 1980]. В отечественной литературе исследованию техногенных объектов и изучению их влияния на окружающую среду посвящены статьи уральских геологов [Чесноков, Бушмакин, 1995; Удачин, Ершов, 1996], монографии и статьи П.В. Елпатьевского [1993],

А.М. Плюснина и В.И. Гунина [2001], а также работы [Бортникова, Гаськова 2006; Бортникова и др., 2003; Зверева и др., 2009; Аламбиева, 2013].

Выявление геохимических закономерностей миграции токсичных компонентов и их воздействия на природную среду — ключевой аспект эколого-геохимических исследований. В каждом отдельном случае их поведение зависит от способа хранения отходов, их минерального состава, типа вмещающих пород и климатических условий.

Существует два основных пути переноса вредных веществ из хвостохранилища — ветровой, связанный с чрезвычайно мелким гранулометрическим составом складированного материала, и водный, обусловленный взаимодействием атмосферных осадков и отходов обогащения, что приводит к локальному загрязнению близлежащих водоемов и рек токсичными элементами [Баймакова, 2002].

Цель работы — эколого-геохимическая оценка состояния поверхностных водотоков в зоне влияния хвостохранилища горнодобывающего комбината.

Объекты исследований — реки Уруп и Богачуха, находящиеся в зоне влияния выведенного из эксплуатации хвостохранилища Урупского горно-обогатительного комбината по переработке медно-колчеданных руд Урупского месторождения (Карачаево-Черкессия) (рис. 1).

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистр; *e-mail:* vale.gromova@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; *e-mail:* tat-shestakova@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; *e-mail:* lipatnikova_oa@mail.ru

⁴ Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 16-35-00594).

Река Уруп имеет среднегодовой расход воды $16,5 \text{ м}^3/\text{с}$, питание реки смешанное, с преобладанием дождевого. Водный режим неустойчив, уровень воды в реке и ее расход значительно колеблются в течение года. Половодье наступает летом, когда тают снега высокогорных вершин Передового хребта. Наивысший уровень воды в реке наблюдается в июне–июле. В конце осени и зимой Уруп сильно мелеет. Уруп, в верховьях которого осуществляется разработка Урупского месторождения, служит главным источником водоснабжения пос. Медногорский и станицы Преградная, а также важна в рыбохозяйственном значении.

Река Богачуха — левый приток р. Уруп, имеет смешанное питание, поэтому в водном режиме реки отмечается множество пиков гидрографа, вызванных температурными явлениями и выпадением дождей. Русло реки извилистое, изобилует мелкими порогами и перекатами. Расход реки в летний период составляет $0,14 \text{ м}^3/\text{с}$. Площадка хвостохранилища протягивается по долине р. Богачуха. Проектными решениями предусмотрен отвод стока р. Богачуха в обход хвостохранилища по водоотводному каналу, проложенному по правому борту долины.

Состав гидроотвала (пруда-отстойника) во время функционирования хвостохранилища формировался за счет поступления с пульпой отработанных растворов после флотации, содержащих ксантогенат калия и известь, рН сбрасываемых растворов поддерживали на уровне 10–11. В настоящее время хвостохранилище законсервировано без гидроизоляции, геохимические процессы в нем идут за счет поступления атмосферных осадков в тело хвостохранилища. Воды из пруда-отстойника сульфатно-кальциевые, кислые (рН 2,8), минерализация $2,4 \text{ г/л}$ [Громова и др., 2014]. Внешнее воздействие на поверхностные водотоки осуществляется за счет естественного дренажа.

Химический и минеральный состав отходов хвостохранилища (хвостов) определяется главным образом типом руд, добываемых на Урупском месторождении. Присутствие в твердой фазе наряду с кварцем и пиритом сульфатов железа и кальция (язрита и гипса), а также гидроксидов железа свидетельствует об идущих гипергенных процессах, в результате которых происходит окисление пирита и отходы приобретают высокую кислотность (рН_{вод} 2,8). Однако тесные корреляционные связи ($K_{\text{корр}}=0,83 \div 0,95$ для 15 степеней свободы, при уровне вероятности $p=0,05$, критическое значение $R=0,48$) между элементами Sb–Ag–As (блеклые руды) и Zn–Fe–S–Cu (основные медно-колчеданные руды) свидетельствуют о сохранении геохимических связей, характерных для руд Урупского месторождения.

За время функционирования хвостохранилища с 1968 по 1997 г. в нем накоплено 11,5 млн т от-

ходов обогащения. На данный момент среди них наиболее экотоксичные элементы, относящиеся к I и II классам опасности для почв, — Zn (16 280 т), Pb (3850 т), As (5820 т), Cu (21 275 т), Sb (575 т) и S (125 т). В результате ветровой эрозии сухой части хвостохранилища эти же элементы могут служить источником загрязнения воздушного бассейна и близлежащих территорий.

Методика исследований. Исходным материалом для проведения исследований были пробы воды, взвеси, донных отложений из рек и пруда-отстойника хвостохранилища, отобранные в августе 2012 г. (рис. 1). Всего отобрано 10 проб воды и 8 проб донных отложений (табл. 1).



Рис. 1. Схема пробоотбора

Пробы воды отбирали в пластиковые бутылки объемом 0,5 л с глубины 5–10 см. Часть воды из пробы (15 мл) фильтровали через мембранный фильтр «Владипор» (диаметр 0,45 мкм) для разделения растворенной и взвешенной частей. Фильтрат подкисляли концентрированной азотной кислотой до рН 2 для последующего определения микроэлементов, а в оставшейся воде определяли макросостав. Фильтры со взвесью высушивали, разлагали смесью кислот (HNO_3 , H_2SO_4 и HF) и переводили в раствор для определения содержания микроэлементов.

Пробы донных отложений отбирали в руслах рек в контейнеры объемом 200 см^3 . На месте про-

боотбора измеряли рН водных проб и осадка. Для дальнейшего анализа в лабораторных условиях пробы донных отложений высушивали и просеивали через сито с диаметром 1 мм. Просеянные пробы отквартовывали и упаковывали в пакеты из крафт-бумаги.

В пробах донных отложений с использованием портативного спектрометра «Thermo Niton XL3t» (модификация «Niton XL3t900»), определяли содержание As, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Al, Si, S. Относительное стандартное отклонение для большинства элементов составило 7%. Правильность определений контролировали по стандартным образцам Nist 2709a, Nist 2780, RCRA, прилагаемым к прибору.

Для определения форм нахождения элементов в донных отложениях и их миграционной способности проводили последовательные вытяжки и выделяли следующие фракции: 1) подвижные и слабосвязанные формы элементов, способные переходить в раствор при незначительном изменении рН или солевого состава (вытяжка ацетатно-аммонийным буфером при рН 4,8); 2) формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn (вытяжка солянокислым гидроксиламином при рН 2); 3) формы, связанные с органическим веществом (вытяжка 30%-ным раствором H_2O_2 при рН 2) [Мотузова, 1999; Tessier et al., 1979]. Для донных осадков пруда-отстойника хвостохранилища, из-за того что содержание пирита в нем достигает 16%, выделяли первые две фракции, так как вытяжка перекисью водорода приводит к окислению сульфидов и выходу в раствор микроэлементов, связанных с ними, а не с органическим веществом.

Макросостав водных проб определяли химическими методами объемного титрования [Количественный..., 1978]. Натрий в отдельных пробах измеряли потенциометрическим методом на приборе «Эксперт-1» с Na-селективным электродом.

Микроэлементы в речной воде, взвесь и вытяжках из донных отложений определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе «ELEMENT2» (фирма «Thermo Finnigan», Германия). Для ICP-MS пробы разводили (в 10–1000 раз в зависимости от концентрации) 3%-ным раствором HNO_3 (ос.ч.). Относительное стандартное отклонение (по результатам 9 анализов каждой пробы) составило в среднем 1%. Калибровку спектрометра осуществляли по растворам мультиэлементного стандарта для ICP-MS (набор ICP-MS-68A «High-Purity Standart», США). Правильность измерений контролировали использованием раствора In (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л±0,4%) в качестве внутреннего стандарта (концентрация индия в каждой пробе составляла 10 ppb).

Для определения форм нахождения микроэлементов в растворе выполнен термодинамический расчет. Моделируемая система включала 16 неза-

висимых компонентов — 14 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd) и 2 квазиэлемента (гуминовая кислота (Hu) и фульвокислота (Fu)). Набор растворенных частиц в расчетах включал 90 простых ионов и комплексов, среди которых 71 неорганических и 19 органических комплексов. Для более точного регулирования рН система была открыта по CO_2 . Источником термодинамических данных служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ имени М.В. Ломоносова), дополненная данными для органических комплексов металлов. Расчеты равновесного состава системы выполняли с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.3 [Шваров, 2008], в которой в качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса системы. Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов. Концентрацию органических ионов оценивали по величине $C_{орг}$ в поровой воде по методике, приведенной в [Методы..., 1988], с учетом средних молекулярных масс (для гуминовых кислот 40000, для фульвокислот 1500) по [Кириухин, Швец, 1976].

Для количественной характеристики загрязнения компонентов окружающей среды вычисляли коэффициент концентрации (K_c), характеризующий степень накопления химических элементов в донных отложениях и водах по отношению к фону, и суммарный показатель загрязнения (Z_c), по величине которого оценивали состояние компонентов окружающей среды. В связи с отсутствием нормативных документов оценку загрязненности донных отложений проводили по данным для почв [Гуляева, 2002]. Для оценки качества воды сравнивали результаты с ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [ГН 2.1.5.1315-03] для хвостохранилища и р. Богачуха, а концентрацию элементов в р. Уруп сравнивали с нормативами качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения [Приказ..., 2010].

Результаты исследований и их обсуждение. Установлено, что воды рек Уруп и Богачуха мало-минерализованные, имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав и слабощелочную среду. Смена макросостава воды на сульфатно-кальциевый, увеличение минерализации и снижение рН, наблюдаемые в пробах из р. Богачуха (пробы № 36 и 41) и из дренажа, связаны с влиянием хвостохранилища (табл. 1). Ниже хвостохранилища (№ 41) заметно влияние подземных вод хлоридно-натриевого состава (источник, проба № 44, $M=31$ г/л), которое проявляется в изменении состава на сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевый.

По результатам анализа микроэлементного состава (табл. 2) установлено низкое содержание элементов в водах рек, составляющее несколько десятых и сотых ppb для Cd и Pb; и несколько

Таблица 1

Характеристика водных проб и донного осадка

| № проб | Место отбора проб воды и донных отложений | Формула Курлова для проб воды | pH донных осадков | Макроописание осадков |
|--------|---|---|-------------------|-----------------------|
| 45 | Фоновая проба из р. Богачуха | $M0,2 \frac{Ca76Mg16Na7}{HCO_3,84SO_4,17} pH7,7$ | 7,0 | песок |
| 35 | Забетонированное русло р. Богачуха | $M0,2 \frac{Ca71Mg20Na9}{HCO_3,84SO_4,17} pH7,7$ | — | — |
| 36 | Р. Богачуха до впадения дренажа | $M0,5 \frac{Ca54Mg23Na23}{SO_4,79HCO_3,17} pH6,7$ | 4,7 | илистые отложения |
| 40 | Дренаж из хвостохранилища | $M2,4 \frac{Ca73Mg23}{SO_4,97} pH5$ | 6,0 | песок |
| 41 | Р. Богачуха после впадения дренажа | $M1,2 \frac{Na66Ca29Mg6}{SO_4,48Cl47} pH6,4$ | 5,2 | песок |
| 42 | Р. Уруп после впадения р. Богачуха | $M0,2 \frac{Ca52Na29Mg19}{SO_4,43HCO_3,32Cl25} pH7,3$ | 7,3 | песок |
| 43 | Р. Уруп до впадения р. Богачуха | $M0,1 \frac{Ca58Mg31Na11}{HCO_3,64SO_4,28Cl9} pH6,9$ | 7,7 | песок |
| 46 | Фоновая проба р. Уруп | $M0,1 \frac{Ca48Mg27Na26}{HCO_3,73SO_4,22} pH7,6$ | 7,3 | песок |
| 37 | Хвостохранилище | $M1,6 \frac{Ca39Na32Fe12Al11Mg6}{SO_4,93Cl7} pH2,4$ | 2,6 | супесь |
| 44 | Источник | $M30,5 \frac{Na94}{Cl97} pH7,3$ | — | — |

единиц и десятков ppb для Cu, Zn, Ni. В пробе из р. Богачуха после впадения дренажа (№ 36) наблюдается превышение Fe в 2 раза над ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ПДК_{ХПКБ}). В дренажных водах

концентрация всех элементов выше фоновой, а содержание Pb, Ni, Fe, Al и Cd выше ПДК_{ХПКБ}. В водах пруда-отстойника хвостохранилища содержание всех элементов в несколько десятков и сотен раз превышает фоновое содержание в

Таблица 2

Содержание элементов в водах рек Богачуха и Уруп

| № пробы | Место отбора | Содержание элементов, мг/л | | | | | | |
|-------------------|--|----------------------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Cd | Pb | Cu | Zn | Al | Fe | Ni |
| 45 | Фоновая проба из р. Богачуха* | 0,0001 | 0,0001 | 0,003 | 0,001 | 0,07 | 0,12 | 0,002 |
| 35 | Забетонированное русло р. Богачуха после прохождения действующего хвостохранилища* | 0,0003 | 0,0004 | 0,003 | 0,005 | 0,06 | 0,11 | 0,002 |
| 36 | Р. Богачуха до впадения дренажа* | 0,001 | 0,00004 | 0,002 | 0,05 | 0,02 | 0,68 | 0,007 |
| 40 | Дренаж из хвостохранилища* | 0,001 | 0,027 | 0,18 | 0,5 | 2,2 | 0,31 | 0,04 |
| 41 | Р. Богачуха после впадения дренажа* | 0,0002 | 0,00002 | 0,002 | 0,02 | 0,006 | 0,14 | 0,008 |
| 42 | Р. Уруп после впадения р. Богачуха** | 0,0002 | 0,00003 | 0,025 | 0,04 | 0,12 | 0,06 | 0,002 |
| 43 | Р. Уруп до впадения р. Богачуха** | 0,0003 | 0,00003 | 0,037 | 0,05 | 0,15 | 0,07 | 0,001 |
| 46 | Фоновая проба р. Уруп** | 0,00001 | 0,00001 | 0,002 | 0,003 | 0,01 | 0,01 | 0,0004 |
| 44 | Источник | 0,001 | 0,0001 | 0,006 | 0,01 | 0,002 | 0,008 | 0,0003 |
| 37 | Хвостохранилище* | 0,018 | 0,005 | 3,74 | 4,8 | 21,9 | 78 | 0,11 |
| ПДК*/ПДК** | | 0,001/0,005 | 0,01/0,006 | 1/0,001 | 1/0,01 | 0,2/0,04 | 0,3/0,1 | 0,02/0,01 |

Примечания. Полужирным шрифтом показаны значения концентраций, превышающие ПДК; * — ПДК хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Гигиенические..., ГН 2.1.5.1315-03]; ** — нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения [Приказ..., 2010].

р. Богачуха, а также ПДК_{ХПКБ}. Уруп — не только главный источник водоснабжения Урупского района, но важен и в рыбохозяйственном плане. Сравнение содержания элементов в воде р. Уруп с нормативами качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения показало, что превышение составляет: Cu — 25–36 раз, Zn — 4–5 раз, Al — 11–14 раз [Приказ..., 2010].

Результаты термодинамического расчета распределения форм нахождения микроэлементов (Cd, Zn, Pb, Cu) показывают, что в зависимости от преобладающих форм нахождения пробы можно разделить на 2 группы: 1-я группа — незагрязненные воды рек Богачуха и Уруп, 2-я группа — воды, испытывающие влияние хвостохранилища. Основная форма нахождения Cd в группе 1 — свободный ион (90%). В группе 2 заметную роль начинает играть сульфатный комплекс $CdSO_4^0$ (20–40%). Доминирующая форма нахождения свинца в незагрязненных водах — карбонатный комплекс $PbCO_3^0$ (96%), в то время как для хвостохранилища характерны сульфатный комплекс $PbSO_4^0$ (до 55%) и свободный ион (до 45%). Цинк в обеих группах в основном находится в виде свободного иона (~60%). Второй по значимости для незагрязненных вод — гидроксокомплекс $ZnOH^+$ (до 40%), тогда как в водах, испытывающих влияние хвостохранилища, его место занимает сульфатный комплекс $ZnSO_4^0$ (до 30%). Для незагрязненных вод группы 1 преобладающие формы меди представлены карбонатным комплексом $CuCO_3^0$ (70%) для вод р. Богачуха и фульватным комплексом $CuFu^0$ (90%) для вод р. Уруп. Содержание наиболее токсичных форм Cu^{2+} и $CuOH^+$ не превышает 8%, тогда как в пробах воды из хвостохранилища медь в основном находится в виде свободного иона (70%) и сульфатного комплекса $CuSO_4^0$ (30%).

Значения коэффициента распределения металлов в системе вода — взвешенное вещество на фоновых участках рек Уруп и Богачуха для Fe, Al, Cu, Pb меньше 1, а для Cd и Zn в пределах 1, тогда как в пробах из дренажа и хвостохранилища коэффициенты распределения для всех элементов значительно превышают единицу. Это свидетельствует о том, что на фоновых участках рек преобладает перенос во взвешенном состоянии, а в хвостохранилище и дренажных водах элементы мигрируют преимущественно в растворенной форме.

Полученные значения коэффициента распределения, вероятно, обусловлены несколькими факторами. Во-первых, различием в гидродинамической обстановке, влияющей на содержание взвешенного вещества в воде, — для хвостохранилища характерен застойный режим, тогда как реки Уруп и Богачуха горные и имеют сильное течение, что способствует удержанию взвешенных частиц в водной толще. Во-вторых, смена макросостава вод влечет за собой изменение концентрации анионов-комплексобразователей, способных

удерживать металлы в растворе. В-третьих, при изменении pH среды от кислой (в хвостохранилище) к слабощелочной (в реках) Fe и Al уходят из раствора, образуя пленки на поверхности взвешенных частиц. На этих пленках происходит сорбция катионогенных элементов (Pb, Zn, Cu и Cd) и вывод их из раствора.

Донные отложения представлены в основном песками с $pH \geq 7$, содержание органического вещества меньше 1,2%, содержание $SiO_2 \approx 70\%$, $Fe_2O_3 \leq 4\%$, Al_2O_3 — 10% и S — 0,02%. Содержание микроэлементов в осадках приведено в табл. 3.

Таблица 3

Микроэлементы в донных отложениях рек Богачуха и Уруп

| Элемент | Формы нахождения, % суммы миграционно-способных форм | | | | Валовое содержание в донных отложениях, мкг/кг |
|---------|--|-------------------------|-------------------------|--|--|
| | подвижные | связанные с Fe–Mn | связанные с органикой | сумма миграционно-способных форм, мкг/кг | |
| Cu | $\frac{13 \div 32}{22}$ | $\frac{15 \div 62}{46}$ | $\frac{16 \div 73}{9}$ | $\frac{7,4 \div 56,6}{28,3}$ | $\frac{33 \div 90}{46}$ |
| Zn | $\frac{10 \div 44}{28}$ | $\frac{44 \div 67}{59}$ | $\frac{6 \div 23}{12}$ | $\frac{11,9 \div 116,3}{46,8}$ | $\frac{36 \div 189}{85}$ |
| Pb | $\frac{15 \div 29}{21}$ | $\frac{59 \div 77}{70}$ | $\frac{8 \div 16}{10}$ | $\frac{4,9 \div 6,8}{5,3}$ | $\frac{12 \div 20}{15}$ |
| Fe | $\frac{4 \div 15}{9}$ | $\frac{82 \div 92}{87}$ | $\frac{4 \div 15}{5}$ | $\frac{2205 \div 19070}{6720}$ | $\frac{30123 \div 58900}{37585}$ |
| Cd | $\frac{21 \div 52}{48}$ | $\frac{24 \div 49}{44}$ | $\frac{4 \div 32}{13}$ | $\frac{0,062 \div 0,351}{0,143}$ | н.о. |
| As | $\frac{9 \div 19}{13}$ | $\frac{77 \div 89}{83}$ | $\frac{2 \div 6}{4}$ | $\frac{0,5 \div 1,0}{0,7}$ | $\frac{13 \div 15}{14}$ |
| Ni | $\frac{8 \div 37}{17}$ | $\frac{40 \div 70}{59}$ | $\frac{16 \div 52}{24}$ | $\frac{8,7 \div 22,0}{12,1}$ | $\frac{45 \div 63}{54}$ |

Примечания. Над чертой минимальное и максимальное значение, под чертой — среднее значение ($n=5$), н.о. — содержание элемента не определяли.

Донные отложения дренажа и пробы из р. Богачуха выше впадения дренажа (№ 36) отличаются повышенным содержанием (%) Fe_2O_3 (6–8), Al_2O_3 (14–16), S (0,08–0,3). Содержание органического вещества в них достигает 0,6 и 1,2% соответственно, что отличает их от остальных проб. Для пробы № 36 характерна максимальная концентрация Cd, Cu и Zn. Суммарный показатель загрязнения равен 26, уровень загрязнения классифицируется как средний. Для донных отложений дренажа, в отличие от пробы № 36, характерно максимальное содержание As и Pb. Суммарный показатель загрязнения равен 13, уровень загрязнения низкий. Концентрация элементов в донных отложениях р. Уруп выше и ниже впадения р. Богачуха (№ 42, 43) превышает фоновые по цинку и меди, но при этом уровень загрязнения минимальный.

Несмотря на невысокий уровень загрязнения донных отложений, важным представляется вы-

Рис. 2. Содержание меди, цинка и кадмия в воде р. Богачуха, дренаже (Д) и хвостохранилище (Х), а также подвижных форм (ПФ) этих элементов в донных отложениях (пробы № 36, 37, 40, 41, 45)

явление форм нахождения токсичных элементов, определяющих их миграционную способность и биодоступность. Наиболее показательные формы, характеризующие антропогенный поток, — подвижные формы (ПФ), извлекаемые ацетатно-аммонийным буфером (ААБ) pH 4,8. На рис. 2 схематически представлено изменение концентрации Cu, Zn и Cd в воде, а также их подвижных форм в донных отложениях, вниз по течению р. Богачуха. Как следует из анализа рис. 2, максимальная концентрация этих элементов в воде наблюдается в хвостохранилище и дренаже, а также в пробе № 36 из р. Богачуха выше впадения дренажа по Zn и Cd. Содержание ПФ Cu, Zn и Cd в донных отложениях коррелирует с содержанием этих элементов в воде. На схеме видно, что концентрация элементов в воде, а также извлечение ПФ (проба № 41) восстанавливаются до фоновых. При этом содержание меди в воде быстрее выходит на уровень фона, чем концентрация цинка и кадмия.

Все исследуемые элементы в основном (>80%) находятся в прочносвязанном состоянии в донных отложениях (рис. 3). Тем не менее формы микроэлементов, связанные с гидроксидами Fe и Mn (ферри-формы) и органическим веществом, способны переходить в подвижное состояние при изменении окислительно-восстановительной обстановки. Их можно назвать условно подвижными формами. Среди них наиболее характерны для донных отложений ферри-формы, количество которых составляет ~30% от валового содержания для Zn и Pb и 10–20% для Cu и Cd.

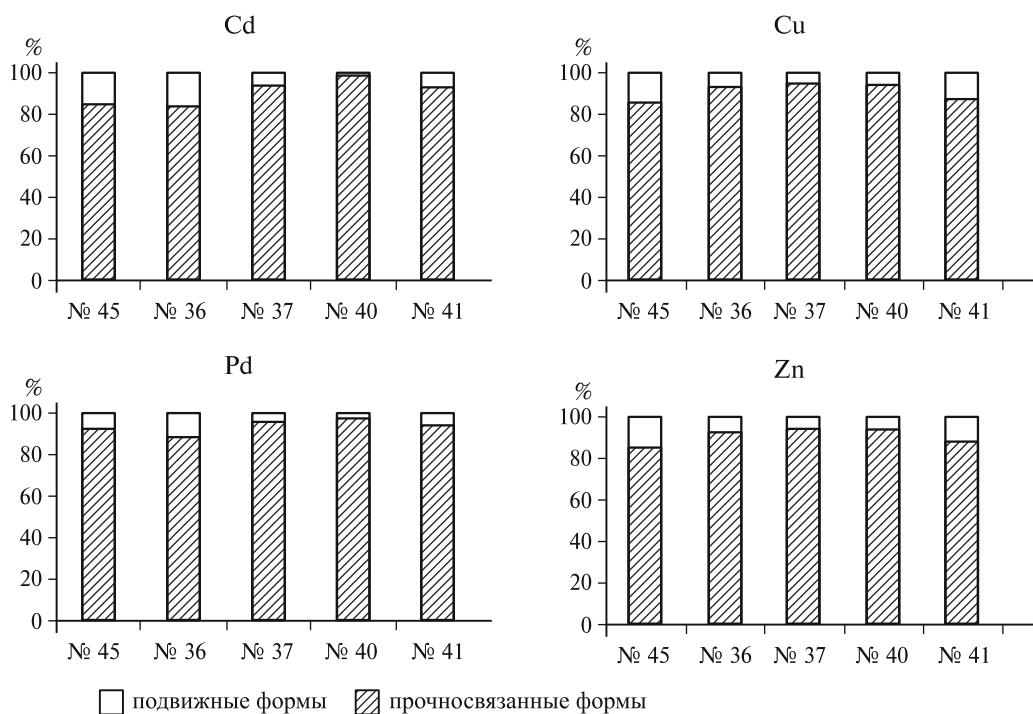
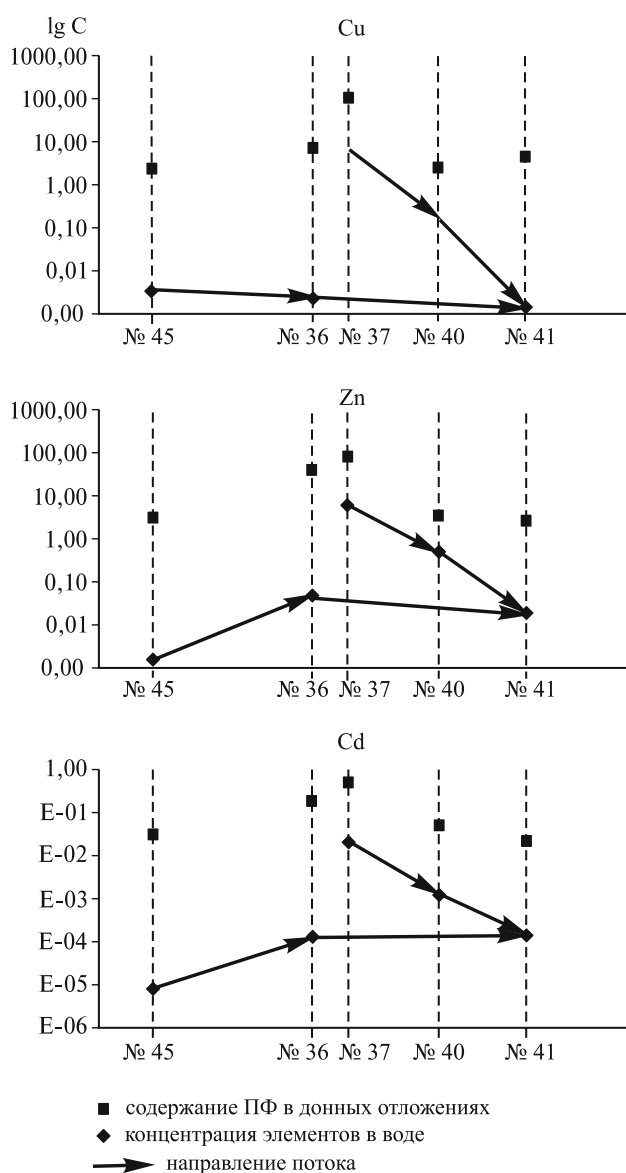


Рис. 3. Соотношение подвижных и прочносвязанных форм в донных отложениях р. Богачуха (пробы № 36, 37, 40, 41, 45)

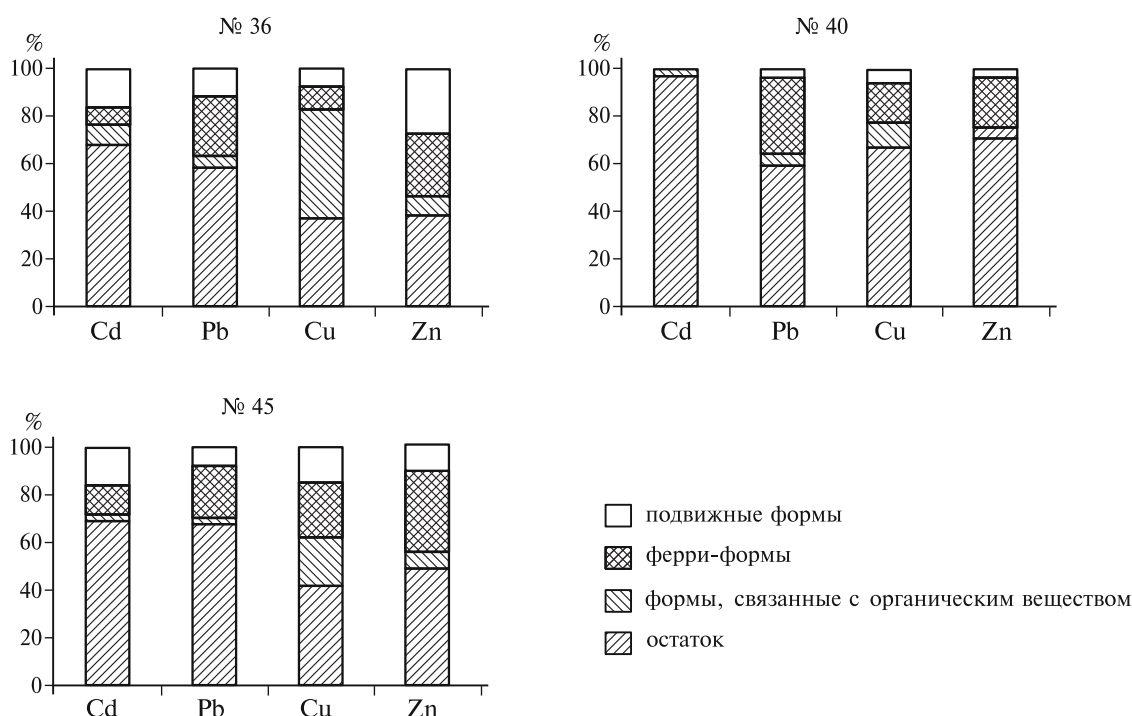


Рис. 4. Формы нахождения элементов в донных отложениях р. Богачуха и дренаже (пробы № 36, 40, 45)

Вытяжка перекисью водорода предполагает извлечение металлов, связанных с органическим веществом и сульфидами. Содержание органического вещества в донных отложениях рек Богачуха и Уруп незначительно и обычно не превосходит 0,2%. Проба № 36, в которой содержание органического вещества превышает среднее в 6 раз, максимально приближена к хвостохранилищу и отличается увеличением мелкодисперсной фракции. В этой пробе медь в основном (43% от валового содержания) извлекается вытяжкой 30%-ным раствором H_2O_2 при pH 2. Для всех остальных элементов содержание форм, связанных с органическим веществом, составляет от нескольких десятых долей процента до 10% (рис. 4).

Выводы. 1. Установлено, что воды рек Уруп и Богачуха маломинерализованные, имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав и слабощелочную среду. Смена макросостава воды на сульфатно-кальциевый, увеличение минерализации и снижение pH наблюдаются в пробах воды дренажа и реки Богачуха, находящихся в зоне влияния хвостохранилища, воды которого кислые (pH 2,5) с высоким содержанием сульфатов. Влияние хвостохранилища на макросостав проявляется в незначительном увеличении содержания сульфат-иона.

2. По результатам анализа микроэлементного состава установлено, что в водах хвостохранилища содержание всех элементов в несколько десятков и сотен раз превышает фоновое содержание в р. Богачуха, а также ПДК_{ХПКБ}. В дренажных водах концентрация всех элементов выше фоновых, а Pb, Ni, Fe, Al и Cd — выше ПДК_{ХПКБ}. Основной загрязнитель поверхностных вод р. Богачуха — железо, концентрация которого в пробе из

р. Богачуха выше впадения дренажа превышает ПДК_{ХПКБ}. В р. Уруп концентрация Zn, Cd и Al превышает нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, что, вероятно, связано с разработкой месторождения выше по течению реки.

3. Расчет значений коэффициента распределения металлов в системе вода—взвешенное вещество показал, что все элементы в пробах воды из рек в основном находятся во взвешенном состоянии, тогда как в водах дренажа и пруда-отстойника хвостохранилища микроэлементы мигрируют в растворенной форме.

4. Термодинамическим расчетом форм нахождения элементов в водах установлено, что в незагрязненных водах цинк и кадмий присутствуют, как правило, в виде свободных ионов, а для меди и свинца значительную роль играет комплексообразование. Для свинца характерны карбонатные комплексы, а для меди — карбонатные и фульватные комплексы. В зоне влияния хвостохранилища все изученные микроэлементы находятся в основном в виде свободных ионов, второй по значимости — сульфатный комплекс.

5. Донные отложения рек Уруп и Богачуха характеризуются минимальным уровнем загрязнения. В зоне влияния хвостохранилища в донных отложениях содержание оксидов и гидроксидов железа, алюминия, микроэлементов, серы превышает фоновые значения. Уровень загрязнения донных осадков дренажа характеризуется как слабый, а в пробе из р. Богачуха выше впадения дренажа — как средний.

6. Все исследованные элементы в основном находятся в прочносвязанной форме. Извлечение

подвижных форм в среднем не превышает 15%. Ферри-формы наиболее характерны для донных отложений, и в среднем вытяжкой солянокислым гидроксиламином извлекается ~10–30% от валового содержания. Для свинца, мышьяка и цинка извлечение вытяжкой 30%-ным раствором H_2O_2

при pH 2 колеблется от нескольких десятых долей процента до 10%. В пробе из р. Богачуха выше впадения дренажа содержание меди, связанной с органическим веществом, достигает 43% от общего содержания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аламиева Е.В. Производственная деятельность человека и ее возможные последствия // Изв. Томского гос. ун-та. 2013. № 377. С. 163–166.

Баймакова Е.В. Оценка влияния на окружающую среду хвостохранилища Балхашской обогатительной фабрики // Вестн. КазНУ. Сер. геогр. 2002. № 2(15). С. 48–57.

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. Новосибирск: Наука, 2003. 120 с.

Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. Новосибирск: ГЕО, 2006. 169 с.

Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями от 28 сентября 2007 г.). М.: Минздрав России, 2007. 156 с.

Громова В.А., Шестакова Т.В., Липатникова О.А. Оценка современного состояния Урупского хвостохранилища. Актуальные проблемы экологии и природопользования // The Urgent Ecological and Environmental Management Problems. М.: РУДН, 2014. 523 с.

Гуляева Н.Г. Методические рекомендации по эколого-геохимической оценке территорий при проведении многоцелевого геохимического картирования масштабов 1:1 000 000 и 1:200 000. М.: ИМГРЭ, 2002.

Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 252 с.

Зверева В.П., Костина А.М., Коваль О.В. Горнопромышленная техногенная система Кавалеровского района Дальнего Востока и ее воздействие на экосферу // Горный информ.-аналит. бюлл. 2009. Вып. 5. С. 217–229.

Кирюхин В.К., Швец В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.

Количественный анализ / Под ред. А.Ю. Золотова. М.: Мир, 1978. 558 с.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.

Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 168 с.

Плюснин А.М., Гунин В.И. Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. 137 с.

Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 22.09.2015).

Удачин В.Н., Еришов В.В. Экспериментальное определение миграции меди, цинка и свинца из промтоходов Карабашской геотехнической системы // Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: Мат-лы конф. Ч. 2. Уфа, 1996. С. 68–72.

Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минерал. сб. Миасс: Уро РАН, 1995. № 5. С. 3–22.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Blair R.D., Cherry J.A., Lim T.P., Vityurka A.J. Groundwater monitoring and contaminant at an abandoned tailings area Elliot Lake, Ontario // Proc. 1st Intern. Conf. Uranium Mine waste disposal, Vancouver, Soc. Mining Engineers of AIME / Ed. C.A. Brawner. 1980. Ch. 29. P. 411–444.

Borman R.S., Watson D.M. Chemical processes in abounded sulfide tailings dumps and environmental implications for Northeastern New Brunswick // Canad. Inst. Mining and Metallurgy Bull. 1976. Vol. 69, N 772. P. 86–96.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.

Smith R.J. Swifter action sough on food contamination // Science. 1980. Vol. 207. P. 163.

Поступила в редакцию
23.03.2016