

УДК 502.55

## ИЗУЧЕНИЕ ПОСТУПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В КОМПОНЕНТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ, НА ПРИМЕРЕ ХИНГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛОВЯННЫХ РУД ЕВРЕЙСКОЙ АО

М.В. Горюхин

Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, г. Биробиджан

E-mail: goruhin@mail.ru

*Исследуется вынос тяжелых металлов с территории разрабатываемого в недавнем прошлом Хинганского месторождения олова. Полученные результаты указывают на выраженное загрязнение почв и вод р. Левый Хинган и его притоков солями тяжелыми металлами. Ряд загрязнителей по уменьшению концентрации в анализируемых средах, представлен следующим образом: в воде – Ni>Fe>Mn>Cu; в водных вытяжках почв и отходов обогащения – Fe>Mn>Zn>Pb>Ni>Cu>Co>Sn>Cd; в вытяжках аммонийно-ацетатным буферным раствором – Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Cd>Co>Ni. Установлено, что наибольшие превышения концентраций солей тяжелых металлов в воде характерны для никеля – до 8,6 ПДК, железа – 5,5, марганца – до 4,7; в почве для цинка – свыше 40, свинца – свыше 15, марганца – свыше 10 ПДК.*

### **Ключевые слова:**

*Тяжелые металлы, загрязнение, горнодобывающее производство, природные воды, экология.*

### **Key words:**

*Heavy metals, pollution, mining industry, natural waters, ecology.*

Дальний Восток России – один из богатейших регионов, обладающий разнообразными минеральными ресурсами. Их добыча – одна из основных отраслей экономической специализации. Особое место в ней занимает цветная металлургия, что связано с наличием большого количества различных месторождений цветных металлов: золота, серебра, платины, оловянных, олово-полиметаллических, полиметаллических и др.

Еврейская автономная область (ЕАО) расположена в южной части Российского Дальнего Востока. На её территории известны разнообразные полезные ископаемые, такие как железо, марганец, графит, брусит, бурый уголь и др. [1]. Важное место в экономике до недавнего времени занимала добыча олова Хинганского месторождения. Оно находится на северо-западе области, в непосредственной близости от пгт. Хинганск, население которого преимущественно было занято в горнодобывающей отрасли. Здесь функционировал горно-обоганительный комбинат и за многие годы накоплены большие объемы отходов добычи и обогащения, складированные в трех хвостохранилищах.

Извлечение и переработка руд цветных и благородных металлов сопровождается существенным нарушением всех компонентов природной среды – рельефа, почвенного и растительного покрова, поверхностного и подземного стоков, растительного и животного мира, состава атмосферы и др. Завершение эксплуатации горнопромышленных объектов не означает прекращения их негативного воздействия; оно продолжается в результате процессов гипергенного изменения рудных минералов, вскрытых горными выработками, накопленных в отвалах и хвостохранилищах, в результате чего образуются различные соединения, в том числе и тяжелых металлов (ТМ), которые могут поступать в поверхностные и подземные воды, изменяя тем самым их качество [2, 3]. В тоже время насе-

ленные пункты, расположенные в районах разработки месторождений, со всей промышленной, жилищной и социальной инфраструктурой также воздействуют на компоненты окружающей природной среды. Поэтому, мониторинг, осуществляемый природоохранными организациями за качеством воды р. Левый Хинган, в пробах, отбираемых выше и ниже по течению пос. Хинганск, не позволяет выявить влияние последствий разработки Хинганского месторождения на качество воды в данном водоеме.

**Целью работы** является изучение поступления ТМ в окружающую среду из отвалов пустых пород, хвостохранилищ, а также с территории открытых горных выработок Хинганского месторождения олова и их влияние на качество поверхностных вод р. Левый Хинган, который является одним из основных источников водоснабжения для пгт. Хинганск, Еврейской АО.

Реестр ТМ для анализа обоснован минеральным составом месторождения, для которого помимо касситерита ( $\text{SnO}_2$ ), характерно присутствие сульфидов Fe, Cu, Pb, Zn. Они в качестве примесей могут содержать соединения Ni, Cd и Co. Кроме того, Fe и Mn являются характерными загрязнителями почв и поверхностных водотоков Буреинской геохимической провинции [4].

**Район работ.** Объектом данного исследования является территория Хинганского месторождения олова, входящего в состав Хингано-Олонойского рудного района, большое количество оловянных и олово – полиметаллических месторождений и проявлений которого могут определять естественный фон ТМ для данной территории [5]. Границы месторождения фиксируются гидрографической сетью, а именно: северо-западная – рекой Левый Хинган, юго-восточная – ключом Малиновым, северо-восточная – ключами Левый Буферный и Буферный. Разработка месторождения была

прекращена без проведения на хвостохранилищах необходимых в таких случаях рекультивационных работ.

Главным рудным минералом является касситерит ( $\text{SnO}_2$ ), сопутствующими – соединения свинца, цинка, меди, железа, которые представлены в виде сульфидов: галенит ( $\text{PbS}$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) и борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), арсенопирит ( $\text{FeAsS}$ ), а также пирит ( $\text{FeS}$ ). Количество касситерита выше, чем суммарные количества сульфидов; халькопирита значительно меньше, чем сфалерита и галенита, в сростании с которыми он находится. Сульфиды железа в рудах месторождений района редки. Если выразить содержание сульфидов свинца, меди и цинка по отношению к касситериту, количество которого в руде составляет 0,7 %, то получится следующее соотношение  $\text{Sn}:\text{Pb}:\text{Cu}:\text{Zn}=1:0,17:0,07:0,24$  [6].

Рельеф района исследования – часть горного комплекса Малого Хингана, который является южной частью обширной Хингано-Буреинской горной системы. Максимальная высота исследуемой территории составляет 686 м над уровнем моря. Климат муссонный умеренный, преимущественно континентальный, что выражается в резких отклонениях среднегодовых и среднемесячных зимних температур от среднеширотных. Минимальная температура января  $-46^\circ\text{C}$ , максимальная июля  $+40^\circ\text{C}$ . Годовое количество осадков составляет 700...800 мм в год. Почвы буротаежные иллювиально-гумусовые, каменисто-щебенистые. Расти-

тельность представлена вторичными березняками на месте темнохвойных лесов [1].

Материалами исследования являлись почвы, воды р. Левый Хинган и его притоков, а также техногенные образцы, представляющие собой отходы добычи и обогащения оловянных руд.

Отбор образцов производился в июле 2009 г. Отобрано 9 проб воды в р. Левый Хинган и его притоках: точки № 1 и 3 – фоновый и контрольный створы соответственно. Остальные выбраны с учетом возможного выноса загрязнителей в р. Левый Хинган: с территории месторождения, где активно проводились горные работы; из объектов складирования отходов обогащения (рис. 1). Точки № 5–8 расположены выше поселка, в непосредственной близости от мест ведения горных работ; № 2, 4, и 10 – в его центре, в месте слияния р. Левый Хинган и руч. Буферный; № 9 – в хвостохранилище, которое во время отбора проб было частично заполнено дождевой водой.

Почвы отобраны методом конверта в непосредственной близости от мест горных работ и складирования отходов обогащения (№ 16–20), а также ниже и выше поселка по течению р. Левый Хинган (№ 11 и 21 соответственно). Четыре пробы (№ 12–15) отобраны во втором и третьем хвостохранилищах на поверхности и глубине в 20...30 см. Они представляют собой отходы обогащения в виде песчаной и песчано-илистой породы светлого серо-коричневого цвета.

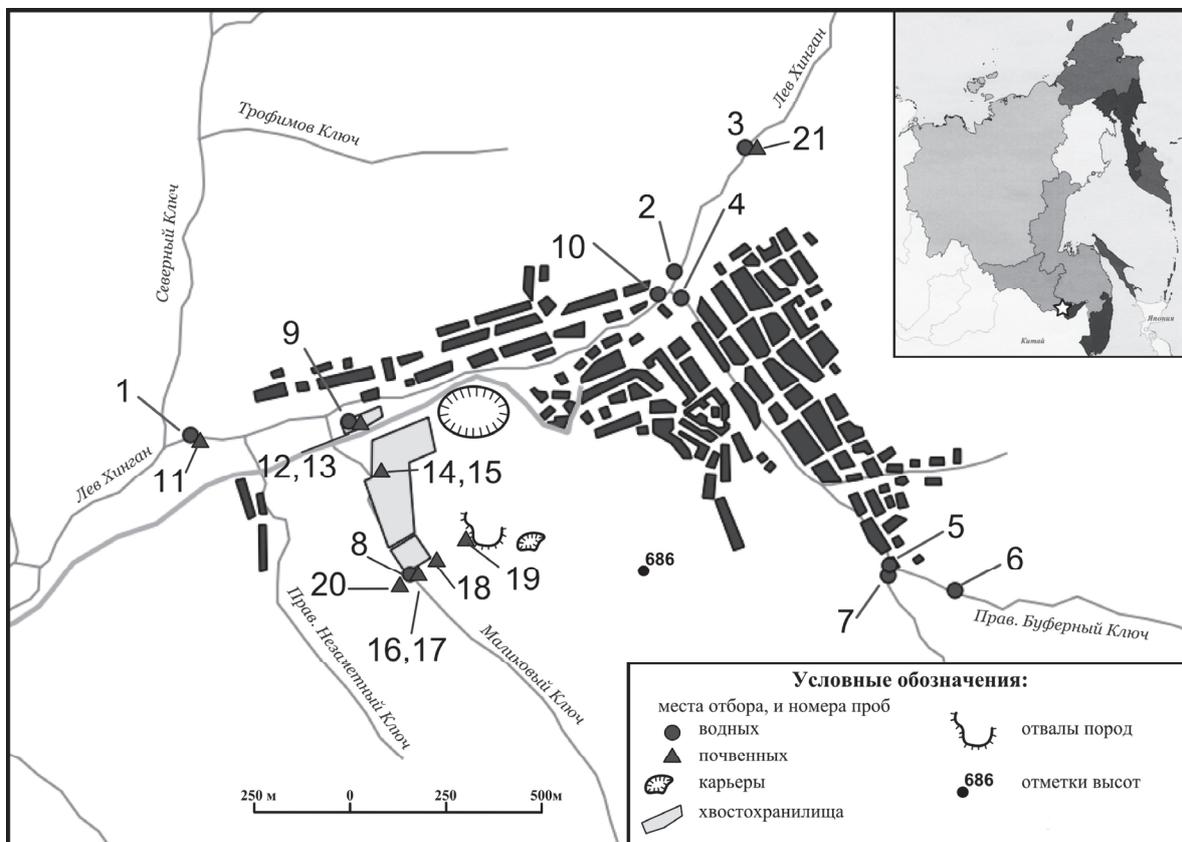


Рис. 1. Картосхема расположения района исследования

В почвенных и водных пробах производилось определение водорастворимых и обменных форм ТМ, которые под воздействием атмосферных осадков с поверхностным и подземным стоком, могут мигрировать в водоемы. Приготовление водных вытяжек почв произведено по методике [7], содержание ТМ определялось методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе «SOLAR M6».

Результаты определения ТМ в водных вытяжках почвенных проб и техногенных грунтов представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвенных пробах и отходах обогащения, мг/кг

№ пробы	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Mn	Co	Sn
Почвы								
11	5,09	4,62	0,39	0,28	1,04	3,74	0	0
16	19,97	2,55	0,45	0,82	0,86	46,16	0,11	0
17	144,97	6,69	6,10	2,63	1,07	3,67	0,04	0,65
18	10,83	7,46	0,86	1,04	0,79	18,56	0,32	0
19	4,09	1,25	0,20	0,58	0,73	23,41	0,11	0,01
20	10,59	4,92	0,38	0,44	0,87	27,39	0	0,01
21	10,26	1,34	0,15	0,57	0,74	27,0	0,28	0
Отходы обогащения								
12	3,97	0,87	0,08	1,04	0,99	0,74	0,05	0,09
13	4,21	2,88	0,29	0,81	0,58	6,16	0,36	0
14	7,65	1,74	0,13	0,82	1,07	1,62	0	0,37
15	20,70	2,65	0,52	1,24	0,96	1,55	0,42	0,06

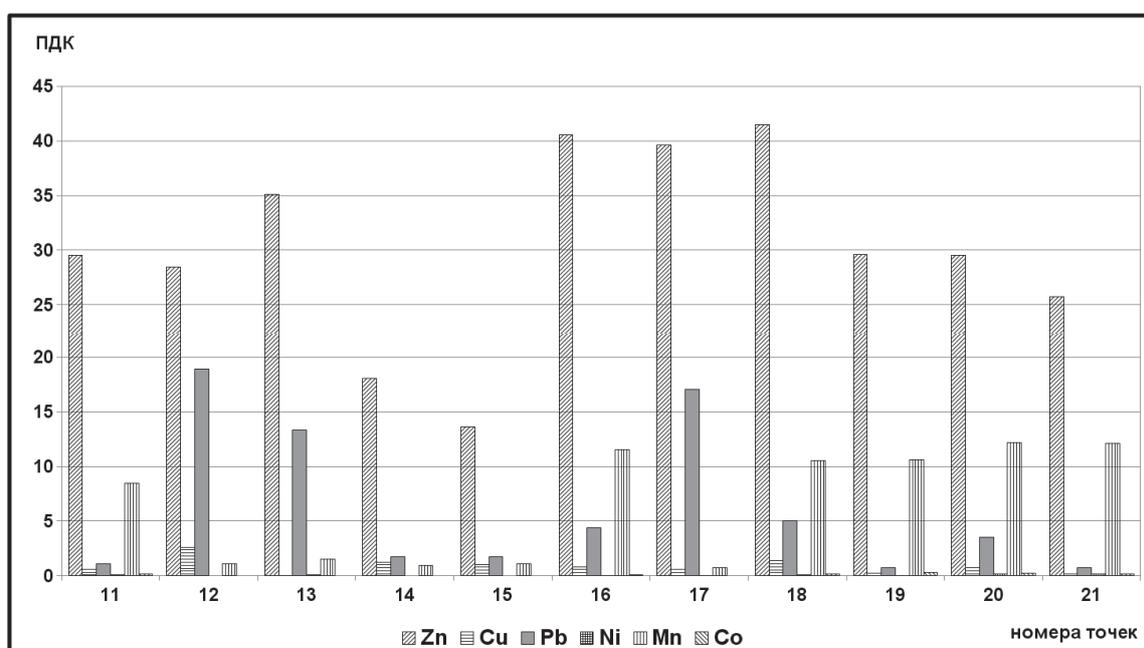
Для того, чтобы оценить содержание всех выше приведенных ТМ относительно нормативных показателей [8], были приготовлены их вытяжки в аммонийно-ацетатном буферном растворе с рН 4,8 по методике [7], табл. 2.

**Таблица 2.** Содержание тяжелых металлов в вытяжках аммонийно-ацетатного буферного раствора почвенных проб и отходов обогащения, мг/кг

№ пробы	Cd	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Mn	Co
Почвы								
11	5,89	60,16	678,75	1,81	6,74	0,24	674,72	0,76
16	1,38	173,76	932,55	2,49	26,51	0,17	921,7	0,43
17	0,74	590,45	911,41	1,74	102,55	0,15	55,71	0
18	2,23	152,86	953,58	4,10	30,32	0,30	842,26	0,81
19	0,34	89,69	680,92	0,66	4,29	0,15	850,17	1,32
20	0,15	576,43	679,47	2,19	21,11	0,51	976,09	1,31
21	0,19	222,71	591,39	0,52	4,48	0,53	970,84	0,89
Отходы обогащения								
12	0	211,13	654,90	7,87	113,67	0	85,06	0
13	0,05	339,43	808,04	0,02	80,19	0,35	119,33	0
14	0	111,70	416,01	3,79	10,47	0	76,93	0
15	0	142,96	312,67	3,13	10,39	0	85,25	0

Следует отметить изменение содержания некоторых подвижных форм металлов в аммонийно-ацетатном буфере по сравнению с водной вытяжкой (табл. 1). Например, концентрация никеля уменьшается примерно в 10 раз, в заметных количествах извлекается кадмий, в некоторых пробах исчезает кобальт, в других заметно повышается. Согласно [8], для металлов, у которых установлены предельно допустимые содержания в почве, был произведен перерасчет их в единицы ПДК<sub>п</sub> (для олова и железа их нет).

Наибольшие превышения концентраций в почвах и отходах обогащения характерны для цинка – свыше 40 ПДК<sub>п</sub>, свинца – свыше 15, марганца – свыше 10. Содержания остальных металлов повышенные, однако не превышают пять ПДК<sub>п</sub> (рис. 2).



**Рис. 2.** Содержание тяжелых металлов в почвах и техногенных грунтах, в единицах ПДК<sub>п</sub> (аммонийно-ацетатный буфер)

Исследования показывают, что с территории месторождения происходит вынос ТМ. Отмечается перенос элементов загрязнителей с вершины склона, где расположены отвалы пустой породы и бедных руд, к подножию, в котором происходит их накопление.

Рассмотрим этот процесс на примере цинка. В долине кл. Малиновый были отобраны пробы почв на ТМ по профилю: вершина склона у подножия отвалов, основание склона, прирусловая часть долины кл. Малиновый, основание противоположного склона (точки № 19, 18, 16, 20, соответственно). Получены следующие результаты (мг/кг): точка № 19 – 680,9; точка № 18 – 953,5; точка № 16 – 932,5; точка № 20 – 679,5 мг/кг Zn. Следовательно, идет процесс накопления в долине кл. Малиновый цинка, откуда происходит его вынос непосредственно в р. Левый Хинган и далее вниз по течению.

Таким образом, в водных вытяжках почв и техногенных образцов полностью отсутствует кадмий, наблюдаются следы кобальта; содержится много природных загрязнителей, таких как железо и марганец, но их значительно меньше, нежели в равнинных районах ЕАО [9], и сравнительно мало меди, никеля, цинка, свинца. Наибольшие концентрации олова отмечаются в глине запирающего почвенного слоя (точка № 17) и отходах обогащения. Ряд элементов – загрязнителей представлен следующим образом: в водных вытяжках почв и отходов обогащения – Fe>Mn>Zn>Pb>Ni>Cu>Co>Sn>Cd (табл. 1); в вытяжках аммонийно-ацетатного буферного раствора – Zn>Mn>Fe>Pb>Cu>Co>Ni (табл. 2).

Влияние разработки месторождения на качество воды в р. Л. Хинган проявляется в превышении содержания ТМ практически во всех пробах, наибольшие показатели характерны для никеля и железа (табл. 3).

**Таблица 3.** Содержание тяжелых металлов в воде р. Левый Хинган и его притоках, мг/дм<sup>3</sup>/ед. ПДК<sub>в</sub>

ТМ	Номера проб									
	1*	2	3**	4	5	6	7	8	9	10
Содержание тяжелых металлов, мг/дм <sup>3</sup> /ед. ПДК <sub>в</sub>										
Fe	0,08 0,26	0,78 2,60	0,40 1,30	1,65 5,50	1,00 3,30	0,65 2,10	1,13 3,70	1,09 3,60	1,62 5,40	1,02 3,40
Ni	0,65 6,50	0,60 6,00	0,29 2,90	0,02 0,20	0,39 3,90	0,58 5,80	0,71 7,10	0,78 7,80	0,86 8,60	0,36 3,60
Cu	1,07 1,00	1,16 1,10	1,84 1,80	1,24 1,20	2,30 2,30	1,85 1,80	1,92 1,90	2,14 2,10	1,95 1,90	1,07 1,00
Mn	0,15 1,50	0,25 2,50	0,18 1,80	0,24 2,40	0,37 3,70	0,32 3,20	0,37 3,70	0,47 4,70	0,17 1,70	0,40 4,00

\*Контрольный створ; \*\*фондовый створ. ПДК<sub>в</sub> приведены в [10].

Одна из проб воды (проба № 9) была отобрана в хвостохранилище, куда ТМ могут поступать исключительно из отходов обогащения, поэтому в нашем исследовании мы считаем её своего рода отправной точкой для оценки техногенного вклада в загрязнение природных вод. Например, очень близкие к ней показатели по всем металлам, за исключением марганца, отмечаются в точках № 7

и 8. Они расположены в ключах Малиновый и Левый Буферный в непосредственной близости от мест открытых горных работ, которые собирают воду со склонов, в том числе, пройденными различными горными выработками. На качество воды в этих точках могут влиять залеженные поблизости два карьера, складированные отвалы пустых пород и бедных руд. Уменьшение содержания ТМ в остальных точках вероятно связано с их разбавлением речной водой.

Ниже описаны закономерности содержания отдельных ТМ в пробах воды р. Левый Хинган и его притоках.

**Fe.** Максимальное значение зафиксировано в точках № 4 и 9: концентрация превышала ПДК<sub>в</sub> в 5,5 раза. Высокое содержание было отмечено в пробах № 7, 8, 10 и 2, здесь концентрация железа составляла от 2,6 до 3,8 ПДК<sub>в</sub>. Наименьшие концентрации установлены в пробах № 1 и 3, где она составляла 0,3 и 1,3 ПДК<sub>в</sub> соответственно.

**Ni.** Максимальное содержание составило 8,6 ПДК<sub>в</sub>, оно зафиксировано в пробе № 9 (хвостохранилище). Высокие значения были обнаружены в р. Левый Хинган выше и ниже по течению пгт. Хинганск, ручьях Левый и Правый Буферные, а также в руч. Малиновый (пробы № 1–3, 6–8, и 10,) при этом колебание значений составило от 2,9 до 7,8 ПДК<sub>в</sub>. Наименьшее значение зафиксировано в пробе № 4, где концентрация составило всего 0,2 ПДК<sub>в</sub>. При этом размах значений между минимальным и максимальным показателями – 43 раза.

**Cu.** Максимальное содержание составило 2,3 ПДК<sub>в</sub> и было зафиксировано в пробе № 5. Высокие значения отмечались в р. Левый Хинган выше по течению пгт. Хинганск, ручьях Левый и Правый Буферные, хвостохранилище (точки № 3, 5–7, 9), колебание значений было равно примерно 2 ПДК<sub>в</sub>. В остальных точках колебание значений не велико и составляло от 1,1 до 1,2 ПДК<sub>в</sub>.

**Mn.** Максимальная концентрация была отмечена в точке № 8 – 4,7 ПДК<sub>в</sub>. Высокие значения фиксированы в ручьях Левый и Правый Буферные, Буферный, а также в р. Левый Хинган в месте его слияния с руч. Буферный (точки № 2, 4–7, 10) колебания его содержания составило от 2,4 до 4 ПДК<sub>в</sub>. Наименьшие концентрации были в р. Левый Хинган в верхнем и нижнем створах, а также в хвостохранилище (точки № 1, 3 и 9), где разброс значений составил от 1,5 до 1,8 ПДК<sub>в</sub>.

Результаты исследования указывают на выраженное загрязнение вод р. Левый Хинган и его притоков солями тяжелых металлов. Ряд загрязнителей представлен следующим образом – Ni>Fe>Mn>Cu.

#### Выводы

Особенности загрязнения природных сред в районе разработки Хинганского месторождения олова заключаются в очень высоких содержаниях цинка и свинца в почве; высоких никеля и железа и повышенных меди в воде р. Левый Хинган и его

притоках. В целом это соответствует минеральному составу месторождения [5, 6].

Содержанию меди в воде не соответствует её количество в почвенных образцах, что может гово-

рить о наличии иных источников поступления. Также неясным и требующим дополнительных исследований является поиск возможных источников загрязнения солями никеля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журнист В.И., Коган Р.М., Колякова Т.Е., Комарова Т.М., Рубцова Т.А. и др. Природные ресурсы Еврейской автономной области. – Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2004. – 112 с.
2. Елпатьевский П.В. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями // География и природные ресурсы. – 2003. – № 3. – С. 26–34.
3. Зверева В.П., Зарубина Н.В. Горнопромышленная техногенная система Дальнегорского района Дальнего Востока и ее воздействие на экосферу // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2008. – № 6. – С. 500–505.
4. Калманова В.Б., Коган Р.М. Экологическое состояние почвенного покрова г. Биробиджана // Экология урбанизированных территорий. – 2008. – № 4. – С. 46–52.
5. Коростелев П.Г., Семеняк Б.И., Демашов и др. Некоторые особенности вещественного состава руд Хинганского месторождения олова // Рудные месторождения континентальных окраин. – Владивосток: ГУ Дальневост. геол. ин-т, 2000. – Вып. 1. – С. 202–225.
6. Горюхин М.В. Влияние разработки оловянно-полиметаллических месторождений на содержание тяжелых металлов в поверхностных водах, на примере р. Левый Хинган // Региональные проблемы. – 2009. – № 11. – С. 63–66.
7. Практикум по агрохимии / под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
8. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. От 23 января 2006 г. – № 1.
9. Зубарев В.А., Коган Р.М. Влияние осушительной мелиорации на процессы миграции тяжелых металлов в системе почва-вода-донные отложения // Проблемы агрохимии и экологии. – 2010. – № 3. – С. 29–32.
10. Коган Р.М. Антропогенные загрязнители территории Еврейской автономной области: Справочник. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 166 с.

Поступила 24.06.2011 г.

УДК 591.5;552.578.2;547

## СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СО ВРЕМЕНЕМ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ВОДНОЙ СРЕДЫ

М.Г. Кульков, Ю.В. Коржов, В.Ю. Артамонов\*, В.В. Углев

Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск  
\*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва  
E-mail: mgk83@bk.ru

*Проведен лабораторный эксперимент по изучению состава водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды и особенностей его изменения со временем в условиях постоянного и прерванного контакта воды с нефтяной пленкой. Определен специфичный набор исходных и преобразованных углеводородных и неуглеводородных соединений-индикаторов, указывающих на факт контактирования водной среды с нефтью.*

#### Ключевые слова:

*Водорастворимые нефтяные компоненты, нефтяное загрязнение, хромато-масс-спектрометрия, индикаторы.*

#### Key words:

*Water-soluble petroleum compounds, oil pollution, chromatography-mass spectrometry, indicators.*

Основные компоненты нефтей и нефтепродуктов – углеводороды (УВ), обнаруживаемые при проведении экологического мониторинга, нельзя ассоциировать только с техногенными процессами, так как часть их синтезируется в естественных условиях водными и наземными организмами, преобразуется из органического вещества (ОВ) почв и пород при его разложении или мигрирует из мест концентрирования – нефтяных и газовых месторождений. Стандартные методики, применяемые при экологическом мониторинге, не позволяют установить техногенное или природное происхождение УВ, т. к. результатом их определе-

ния является интегральный показатель «нефтепродукты», характеризующий только сумму УВ в составе исследуемого объекта и не дающий представления об их структуре и источнике. Поэтому при обнаружении повышенных концентраций нефтепродуктов, оценке экологического состояния природных объектов, необходимо выяснять происхождение УВ, основываясь на особенностях компонентного состава нефтей, нефтепродуктов и природного ОВ. Использование таких современных аналитических методов, как хроматография, в сочетании с масс-спектрометрией (ХМС), позволяет не только определить сумму УВ, но и идентифици-