Особенности состава снежного покрова в районе Акташского ртутного месторождения (Улаганский район, Республика Горный Алтай)

Малов В.И., Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Сурков О.Н., Лазарева Е.В.

Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, malov@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Состав снега, отобранного в районе Акташского ртутного месторождения относится Ca-Mg-HCO₃ и Ca-Mg-SO₄-HCO₃ типу. Общая минерализация варьирует от 12.5 до 35.5 мг/л. В снеге присутствует большое количество твердых частиц (19.2-1031.1 мг/л), которые являются основным источником минерализации снега. Общее содержание Hg в снеге на исследуемой территории, сильно зависит от места отбора и различается на 3и порядка (0.05-16 мкг/л). Преобладающая форма нахождения ртути в снеге – фракция растворенной Hg вместе с коллоидами.

Features of the snow cover composition in the Aktash mercury deposit region (Ulagansky District, Altai Republic)

Malov V.I., Gustaitis M.A., Myagkaya I.N., Saryg-ool B.Yu., Surkov O.N., Lazareva E.V.

Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia, malov@igm.nsc.ru

ANNOTATION: The snow composition of the region in the Aktash mercury deposit is Ca-Mg-HCO₃ and Ca-Mg-SO₄-HCO₃ type. Total dissolved solids varies from 12.5 to 35.5 mg / L. Snow contains large amount of solid particles (19.2-1031.1 mg / L) that are the main source of snow mineralization. The total content of mercury in snow of the territory strongly depends on the sampling place and varies by 3 orders of magnitude (0.05-16 µg / L). The predominant Hg form in snow is dissolved with colloids fraction.

ВВЕДЕНИЕ

С увеличением возраста человека вырастает риск заболеваний связанных с накоплением токсичных веществ в организме, например, таких как тяжелые металлы. В современном мире развитие технологий и медицины позволило увеличить продолжительность жизни [13]. Что послужило стимулом к изучению районов проживания, на наличие повышенных концентраций токсичных элементов, возможности их миграции, концентрирования или рассеивания. Помимо загрязнений типичных для всех урбанизированных территорий (выбросы автотранспорта, котельных, заводов и т.д.) [1], каждый регион имеет свой специфический набор источников загрязнения окружающей среды, которые обусловлены природным геолого-геохимическим фоном и горно-перерабатывающей промышленностью или старыми складированными отходами, расположенными в районе. Одним из важных понятий в данном вопросе являются – ореолы рассеяния элементов. Одним из способов оценки ореолов рассеяния в воздушной среде является оценка снежного покрова.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

На территории Сибири известны три крупные ртутные провинции: Алтай-Саянская, Забайкальская и Верхояно-Колымская, входящие в состав глобальных ртутных поясов. Акташское ртутное месторождение расположено в преде-

лах Ануйско-Чуйского преддугового прогиба, на сочленении Кубадринской и Курайской ветвей Курайского глубинного разлома Алтае-Саянской складчатой области [12]. Месторождение относится к карбонатно-киноварному эпitherмальному типу [2] и приурочено к зоне полого сброса (Акташского надвига), лежащее крыло которого сложено нижнекембрийскими известняками с прослоями песчаников, выходящее – среднекембрийскими глинисто-известковыми сланцами и алевролитами. Месторождение разрабатывалось Акташским горно-металлургическим предприятием (АГМП) с 1942 по 2007 г. За время работы были сформированы отвалы с отходами, которые в настоящий момент являются источником токсичных элементов, главным из которых является Hg. Среднее содержание Hg в отходах 78- 25000 мг/кг [4]. В период максимального снегозапаса (4-10 марта 2019 г) было отобрано 20 проб снега непосредственно возле АГМП, в местах проживания людей и наиболее часто посещаемых туристами (Чуйская ГЭС, оз. Гейзерное, оз. Чёйбеккель, Красные ворота, Курайская степь, рис. 1).

Опробование проведено методом шурфа на всю мощность снежного покрова, за исключением 5 см над почвой. Пробу делили на 2 части: 1 – упаковывали в полиэтиленовые пакеты для последующего отбора твердого осадка, 2 – упаковывали во флаконы с широким горлом из боросиликатного стекла («Simax», V=2000 ml) для

определения химического состава снега и содержаний Hg. Отобранный снег, для определения химического состава и концентраций Hg топили при температуре 20-22°C и фильтровался через мембранные фильтры (0.45 мкм) из ацетата целлюлозы (type 11106-47-N; Sartorius Stedim) для разделения взвешенной (ВЗ) и растворенной+коллоиды (РК) форм Hg. Содержание Hg в пробах определено методом «холодного пара» с последующим определением атомарной Hg методом атомной абсорбции на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92», фирмы «Люмэкс» (Россия) (ISO 12846-2012). Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/л, относительная погрешность измерений составляет 20%. Анионный состав изучался методом капиллярного электрофореза и потенциметрически (ионселективные электроды; «Капель 103Р», "Люмэкс", Россия). Пределы обнаружения 10-3-10-4% (ПНДФ 14.2:4.176-2000. Катионный состав проб исследовался методом ИСП-МС (Agilent 7500, США). Для определения содержания твердых частиц в снеге, пробы отобранные в полиэтиленовые пакеты, топились при температуре 20-22°C и фильтровали через обеззоленные фильтры «синяя лента», размер пор 2-3 микрона (АО «ЭКОС-1», Москва). Затем фильтры взвешивались, вычитался вес чистого фильтра до фильтрации (ранее взвешенный), и на основании этого рассчитывалась концентрация твердых частиц в снеге. pH измерялся потенциметрическим методом («Анион 7051», Инфраспек-Аналит). Градуировка электрода проводилась по стандартным буферным растворам с pH 1.68-4.01-6.86-9.18.

Абсолютная погрешность при измерении pH соответствует ± 0.02 .

Рис. 1. Схема опробования снега

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растопленный снег относится в основном к Ca-Mg-HCO₃ типу, ультрапресным (в среднем минерализация (TDS) = 20.1 мг/л, от 12.5 до 35.5 мг/л), нейтральным/слабощелочным (pH 5.28-7.85, в среднем 6.53) растворам. В п.Акташ

(рис. 2, точки 7 и 12), в районе озера Чёйбекель (рис. 2, точка 13) и в Курайской степи (рис. 2, точка 18), где установлены более высокие концентрации сульфат (до 1.9 мг/л) и хлорид-ионов (до 1.3 мг/л), раствор относится к Ca-Mg-SO₄-HCO₃ типу. При этом pH и TDS не сильно отличается от средних значений (TDS = 20.1 мг/л, pH=6.53). Часть значений pH на исследуемой территории отличаются от pH для региона (5.6) [3] и для других горных районов Мира, относящихся к средним широтам (4.78-5.88) [7]. Отличия установлены в районе АГМП, там достигаются наибольшие значения pH – 6.53-7.85. Для этих проб характерны наиболее постоянный состав (Ca-HCO₃), при широком диапазоне TDS (13.4-33.7 мг/л).

Концентрация частиц составляет от 19.2 до 1031 мг/л. Наиболее высокие значения отмечаются в п. Акташ (пробы 7 – 12, среднее значение 298 мг/л). Стоит отметить, что столь экстремальные значения возникли за счет крупных, тяжёлых частиц горных пород и частиц техногенного происхождения (размер более 0.5 мм). Наименьшие значения установлены местах, наиболее часто посещаемых туристами (пробы 13-17, среднее 54.2 мг/л).

Интересно отметить, что многие работы, рассматривающие снег и аэрозоли в качестве показателя антропогенного загрязнения на примерах Арктических регионов, удаленных от источников загрязнения, опираются на содержание SO₄ и не рассматривают содержание HCO₃ [8]. Однако признано влияние пыли, приводящее к увеличению pH, TDS и содержанию HCO₃ в дождевой воде [11].

A.Lone с соавторами [9] в ходе изучения снежного покрова Гималайских гор показали, что именно HCO₃, а не SO₄ играет принципиальную роль в характеристике снега и существует корреляция HCO₃ с pH и TDS. В нашей работе установлено, что существует значимая корреляция между концентраций HCO₃ и TDS ($r=0.87$, $\alpha=0.01$), а также корреляция между Ca и TDS ($r=0.85$, $\alpha=0.01$). Данные зависимости указывают, что преобладающим источником минерализации в снеге являются карбонатные частицы. Однако, как уже было раньше сказано, в некоторых пробах (точки 7, 12, 18) установлены более высокие концентрации сульфат- и хлорид-ионов, что указывает на антропогенные источник на уровне с вышеупомянутым. Также существует зависимость TDS и концентрацией твердых частиц, находящихся в снеге (рис. 3). Крупные частицы, вносят большой вклад в массу твердого осадка снега. Однако вследствие своих размеров, вклад в увеличение минерализации снега при таянии они вносят

меньше, чем частицы меньшего размера, но такой же массы. Поэтому пробы с высокими значениями концентраций твердых частиц были убраны из расчетов. Данные зависимости

иллюстрирует, что основной вклад в минерализацию снега дают пылевые частицы.

Рис. 2. Диаграмма Дурова для снега в районе Акташского месторождения и его окрестностей. Номера точек соответствуют номерам точек на рис. 1

Общее содержание Hg в снеге, отобранном со всей исследуемой территории, различается на 3и порядка (0.05-16 мкг/л). Наиболее высокие содержания Hg (11-16 мкг/л) установлены в снеге на территории АГМП (точки 1-3, рис. 1). По мере удаления от рудников (точка 4-6) концентрации снижаются с 4.35 до 0.7 мкг/л. В поселке Акташ содержание Hg варьирует 0.06-0.38 мкг/л, при среднем 0.16 мкг/л. Среднее содержание Hg в снеге наиболее посещаемых туристами мест составляет 0.18 мкг/л, при разбросе 0.05-0.42 мкг/л. В снеге Курайской степи содержания варьируют от 0.1 до 0.29 мкг/л.

Н.С. Фроловой с соавторами [6] проведена пространственно-временная оценка изменения уровня загрязнения атмосферы Алтая ртутью в районе горы Белуха по изменению содержания в ледниковом керне (0.0002-0.0063 мкг/л). Делается вывод, что основным источником ртути с 1940 по 2001 года выступали повышенные эманации Алтае-Саянской ртутной провинции. Содержания Hg в снеге вокруг посёлка Акташ намного превосходят содержания во льду ледника г. Белуха это обусловлено близостью АГМП.

Преобладающая форма нахождения ртути в снеге – РК. В районе АГМП содержание Hg (РК) достигает максимума и составляет 12.8 мкг/л (80% от валового содержания Hg). В поселке Акташ почти вся ртуть также находится в форме РК (80-90% от валового содержания Hg), но содержания много ниже, чем в районе АГМП (в среднем 0.1 мкг/л). Снежный покров, отобранный северо-западней от АГМП (достопримечательный район, известный как Красные ворота (точка 15) и район оз.Чёйбеккель (точка

14)), содержит Hg(РК) (0.13 мкг/л; 52% от валового содержания и 0.32 мкг/л; 76% от валового содержания) в немного большем количестве, чем в поселке Акташ, но доля этой фракции здесь меньше. В районе, что юго-восточнее АГМП (Чуйская ГЭС и Гейзерное озеро) значение минимальное среди рассматриваемых точек исследования – 0.036 мкг/л Hg(РК).

Рис. 3. График зависимости минерализации (TDS) и количества твердых частиц в снеге. Крестом перечеркнуты, значения, не взятые при расчете регрессионной модели

Пробы отобранные в Курайской степи, отличаются не только низким содержанием Hg по сравнению с пробами отобранными в п.Акташ и АГМП, но и формой нахождения ртути. в Курайской степи взвешенная часть преобладает над растворенной вместе с коллоидами фракцией. Содержание Hg(РК) равны 0.01 мкг/л (10% от валового содержания) в пробе 18, 0.12 мкг/л (41% от валового содержания) в пробе 19, и 0.05 мкг/л (31% от валового содержания) в пробе 20.

Преобладание ртути в растворенной с коллоидами форме указывает на то, что загрязнения территории происходит не только за счет пыле-

вых частиц с рудников, но и за счёт эманаций газообразной ртути, как из отходов, так и из глубинных разломов Курайской зоны. Кроме того, не исключено, что в самом снеге возможно происходит процессы окислительного выщелачивания минералов, поступающих с пылью, что способствует увеличенной доли растворенной с коллоидами ртути. Также вклад дает поступление ртути из атмосферы, за счет сорбции Hg(II) на частицах, выпадающих с осадками [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были исследованы 20 образцов снега, отобранных в марте 2019 года, в районе Акташского месторождения. Химический состав растопленный снег регулируется двумя основными факторами: пылевой нагрузкой и антропогенным фактором. Преобладание ртути в растворенной форме над взвешенной указывает, что поступление ее в снег связано с такими факторами, как эманация газообразной ртути из разломов и отходов (окислительное выщелачивание) и поступление из атмосферы.

Работа проведена в «ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН» при поддержке гранта РНФ 18-77-10056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авессаломова И.А. Анализ ландшафтно-геохимической ситуации при изучении городов //Эколого-геохимическая оценка городов различных регионов страны: сборник научных статей. М.: ИМГРЭ, 1991. – С. 4 – 11.
2. Кузнецов В.А. Тектоническое районирование и основные черты эндогенной металлогении Горного Алтая //Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая 1963. Из д-во СО АН СССР. С. 6–68;
3. Ревич Б.А., Сает Ю.Е., Смирнова Р.С. Методические рекомендации по оценке степени

загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве. – М. 1990. – 67 с.

4. Робертус Ю.В., Любимов Р.В., Сакладов А.С. Новые данные о вещественном составе сырья и отходов Акташского ГМП // Бюлл. "Природные ресурсы Горного Алтая". – 2006. – № 1. – С. 83-85
5. Schroeder, W. H. and Munthe, J.: Atmospheric mercury – an overview, Atmos. Environ. 32, 5. 809–822. 1995.
6. Frolova, N.; Eyrikh, S.; Papina, T.; Schwikowski, M. Spatialtemporal evaluation of atmosphere mercury pollution in Altai from layer-by-layer analysis of Belukha ice core. Chemistry for Sustainable Development 2008, 16, 227–234.
7. Hidy George M Hidy, Snowpack and precipitation chemistry at high altitudes. Atmospheric Environment. V. 37, Issues 9–10. 2003. P. 1231-1242.
8. Lai Alexandra M. Lai, Shafer Martin M. Shafer, Jack E. Dibb, Chris M. Polashenski, James J. Schauer. Elements and inorganic ions as source tracers in recent Greenland snow. Atmospheric Environment. V. 164.2017.P. 205-215.
9. Lone , A., Jeelani, G., Deshpande, R.D. et al. Hydrochemical assessment (major ions and Hg) of meltwater in high altitude glacierized Himalayan catchment. Environ Monit Assess 191. 213. 2019.
10. Petrukhin, O.M., 1992. Analiticheskaya Khimiya. Khimicheskie Metody Analiza. (Analytical Chemistry: Chemical Methods of Analysis), Khimiya, Moscow, p. 400 p
11. Rogora M., Mosello R. & Marchetto A.. Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition, Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. 56:5. 2004. P. 426-434.
12. Vasiliev O.F., Obolenskiy A.A., Yagolnitsa M.A. Mercury as a pollutant in Siberia: sources, fluxes and a regional budget. Sci Total Environ, 213 (1998), pp. 73-84
13. <https://www.gks.ru/> Сайт федеральной службы государственной статистики.