Особенности форм переноса Hg в реках Ярлы-Амры и Чибитка в зоне влияния Акташского горнометаллургического предприятия (Горный Алтай)

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

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

АННОТАЦИЯ: В работе рассмотрено распределение Hg между раствором с коллоидами (Hg_{dc}) и взвесью (Hg_{susp}) в период высокого стока (апрель 2019) в водах рек Ярлы-Амры и Чибитка. Водосбор рек происходит с территории на которой расположены Акташское ртутное месторождение (Курайская рудная зона) и складированы отходы Акташского горно-металлургического предприятия (АГМП). В реках преобладает ртуть в виде Hg_{dc} , содержания которой выше, чем в незагрязненных природных водах района и превышают ПДК для вод рыбо-хозяйственного назначения. Изучен минеральный состав взвеси рек. В реке Ярлы-Амры на расстоянии 1.4 км от отходов АГМП установлены агрегаты аутигенных сульфидов Hg.

Features transport of Hg speciation in the Yarly-Amry and Chibitkarivers in the Aktash Mining and Metallurgical Enterprise affected zone (Gorny Altai)

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

V.S. Sobolev Institute of geology and mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences. Koptugay Ave. 3, Novosibirsk 630090, Russia.

ABSTRACT: It were considered the distribution of Hg between dissolved with colloids (Hg_{dc}) and suspended (Hg_{susp}) forms during intense flowoff period (April 2019) in the the Yarly-Amra and the Chibitka rivers. River waters are collected from the territory where the Aktash mercury deposit (Kuray ore zone) is located and the wastes of the Aktash Mining and Metallurgical Enterprise (AGMP) is stored. The Hg_{dc} are dominated in rivers, the content of which is higher than in uncontaminated natural waters of the region and exceeds the MAC for fishery waters. The mineral composition of river suspension was studied. It were found the aggregates of autigenic Hg sulphides in the Yarly-Amry River at a distance of 1.4 km from the AGMP wastes.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы всё больше внимания уделяется экологической обстановке в местах проживания и отдыха людей. На основании рекреационного районирования России выделяется обширный Обско-Алтайский район, для которого характерно развитие оздоровительного и спортивного туризма [6]. Основной геохимический фон определяется, как геологическим строением района, так и антропогенной деятельностью (выбросы автотранспорта и котельных, горнодобывающая промышленность и др.). На территории Горного Алтая располагается крупная Курайская ртутная зона, входящая в состав глобальных ртутных поясов [10]. Территория п.Акташ (Горный Алтай) отнесена к зоне с высоким уровнем накопленного экологического ущерба [3, 7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория Курайской ртутной зоны сложена фрагментами островных дуг, океанической коры, пород палеоокеанического острова [8]. Акташское месторождение расположено в пределах Ануиско-Чуйский преддугового прогиба, и сочленения Кадринской и Курайской ветвей

Курайского глубинного разлома. Месторождение относится к карбонатно-киноварному эпitherмальному типу [4], приурочено к зоне полого Акташского надвига, лежащее крыло которого сложено известняками с прослоями песчаников нижнекембрийского возраста, всиачее – среднекембрийскими глинисто-известковыми сланцами и алевролитами. Основные минералы руд – киноварь, антимонит, пирит, блеклые руды (в том числе Hg-содержащие швацит (до 20% Hg) и акташит $Cu_6Hg_3As_4S_{12}$), реальгар, кальцит, доломит и кварц [2]. Среднее содержание Hg в рудах составляет 0.38 масс.%, при разбросе 0.0001 – 10.8 масс.%. Месторождение, отработываемое с 1937 по 1942 г. АГМП, располагается в 10 км восточнее п.Акташ на берегу р. Ярлы-Амры, которая впадает в р. Чибитка. Последняя, протекая через п. Акташ, впадает в р. Чуя. Цель работы – изучить основные формы переноса Hg в водах рек.

В апреле 2019 г опробованы временные водотоки, формирующиеся при таянии снега, р. Ярлы-Амры, р.Чибитка. Для определения содержания Hg в водоемах отбиралась проба в боро-

силикатную посуду Pyrex с дальнейшим подкислением перегнанной HNO_3 в пропорции 2:500 до pH 2. Отбирались нефльтрованный и фильтрованный раствор. Взвесь собирали на ацетат-целлюлозные фильтры с размером пор $0.45 \mu\text{m}$ (тип 11106-47-N, Sartorius Stedim). Содержание Hg в водных пробах определено методом «холодного пара» с последующим определением атомарной Hg методом ААС на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92» (ISO 12846-2012; аналитик Ж.О. Бадмаева). Предел обнаружения 0.02 мкг/л , относительная погрешность 20 %. Состав и строение взвешенного вещества изучены методом СЭМ на приборе MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общее содержание Hg (Hg_{total}) в воде временных водотоков снижается от 33.2 до 10.5 мкг/л , Hg_{dc} – с 8.45 до 7 мкг/л , Hg_{susp} – с 24.75 до 2.97 мкг/л по мере удаления от штолен, однако доля Hg_{dc} увеличивается с 25.4 до 70.2 %, не смотря на то, что количество взвеси также увеличивается с 70 до 108.4 мг/л .

Содержание Hg_{total} в р.Ярлы-Амры в апреле 2019 г. в среднем составляло 0.55 мкг/л при разбросе от 0.059 до 1.82 мкг/л . По мере удаления от АГМП, содержание Hg_{total} снижается с 1.82 до 0.084 мкг/л , Hg_{dc} – с 1.1 до 0.05 мкг/л , Hg_{susp} – с 0.66 до 0.032 мкг/л . Hg_{dc} также составляет основную долю и составляет 52-62.5 %. Ртуть между формами перераспределяется не существенно по мере удаления от АГМП, хотя количество взвеси снижается с 16.8 до 2.8 мг/л , что близко значению в истоке реки (2.4 мг/л), расположенном в 4х км выше АГМП.

В р.Чибитка содержание Hg_{total} в среднем ниже, чем в р.Ярлы-Амры и составляет 0.045 мкг/л при разбросе от 0.005 до 0.11 мкг/л . После впадения р.Ярлы-Амры среднее содержание Hg_{total} увеличивается (0.06 мкг/л) и по мере удаления от впадения р.Ярлы-Амры содержания Hg_{total} варьируют $0.03\text{--}0.084 \text{ мкг/л}$. Основную долю также составляет Hg_{dc} : выше впадения р.Ярлы-Амры в среднем 68 %; после – 60.8 % при содержаниях в среднем 0.04 мкг/л при разбросе от 0.005 до 0.073 мкг/л и 0.038 мкг/л при разбросе $0.005\text{--}0.1 \text{ мкг/л}$. Содержание Hg_{susp} до слияния с р.Ярлы-Амры составляет в среднем 0.009 мкг/л при разбросе от 0.002 до 0.013 мкг/л . После впадения р.Ярлы-Амры содержания увеличиваются в среднем до 0.017 мкг/л при разбросе от 0.004 до 0.029 мкг/л . Количество взвеси в р.Чибитка увеличивается после впадения р.Ярлы-Амры в среднем до 3.9 мг/л , по сравнению с рекой выше слияния (2.8 мг/л).

Авторы работы [5] систематизировали литературные данные по содержанию Hg в природных водах. Концентрации варьируют в широком диапазоне в различных объектах: не загрязненные морские и речные воды содержат 0.01 мкг/л , оз. Байкал – 0.0016 мкг/л , поверхностные воды среднего течения р.Катунь – 0.03 мкг/л , устье р. Чуя (приток р.Катунь) – 0.06 мкг/л , р.Обь в среднем течении – 0.02 мкг/л . Многие природные воды превышают ПДК_{Hg} для рыбохозяйственных объектов (0.01 мкг/л) [5]. Реки в зоне влияния АГМП отличаются более высокими концентрациями Hg. Согласно данным [1], в р. Кокса и р.Катунь (район с. Усть-Кокса, Республика Алтай), расположенных на значительном удалении от АГМП, содержания Hg_{dc} даже выше ($0.55\text{--}0.67 \text{ мкг/л}$), чем в изученных нами реках.

Было показано, что в р.Ярлы-Амры и р.Чибитка преобладает сорбированная (взвешенная) форма Hg над растворенной. [7]. Наше исследование показывает, что Hg_{dc} преобладает. Возможно, что различия объясняются отбором проб в разные сезоны, или распределение Hg между формами изменяется во времени.

Рис.1 Минеральный состав (СЭМ-данные, режим BSE) взвеси временных потоков, формирующихся во время снеготаяния в районе шахт и сносимых в р.Ярлы-Амры (А-С – непосредственно у шахт; D-F – в 2 км от шахт) и в самой р. Ярлы-Амры, опробованной в 1.4 км от АГМП и 0.5 км от слияния с временными потоками (G-I): А – сульфид Hg с примесью Cu и Se среди алюмосиликатной массы взвеси (Kaol – каолинит, Chl – хлорит) с гидроксидами Fe (Fe-hyd); В – мелкозернистые выделения сульфидов Hg с примесью Cu, Ni на поверхности гидроксида Fe (Fe-hyd) и самостоятельное обособление сульфоселенида Hg с примесью Cu; С – землистый агрегат сульфида Hg с примесью Cu и Ni; D – обломок

сульфида Hg с примесью Cu среди алюмосиликатной массы взвеси (Kaol – каолинит, Chl – хлорит; Ep – эпидот; Kfeld – калиевый полевой шпат); E – фрамбоидальный пирит среди алюмосиликатной массы взвеси (Musc – мусковит; Qtz – кварц; Zr – циркон) с рутием (Rut); F – обломок сульфида Hg с примесью Cu, Ni, Se; G – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси; H – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси; I – сульфид Hg с примесью Cu и Ni среди алюмосиликатного вещества взвеси

Взвешенное вещество, переносимое временными потоками и р.Ярлы-Амры в непосредственной близости от АГМП (0.5 - 1.4 км), представляет собой смесь обломков горных пород и отдельных минералов (рис. 1А, D, E). Основные минералы взвеси – кварц, К-полевой шпат, плагиоклаз, эпидот, циркон, слюды (мусковит, биотит), амфиболы, хлорит, глины (каолинит, в том числе Ti-содержащий), также присутствуют REE-фосфаты (рабдофан), рутил, барит, кальцит, гидроксиды Fe (в том числе гетит), фрамбоидальный пирит, остатки растений и микроорганизмов, Fe-микроферулы.

Важно отметить, что во взвеси временных потоков переносятся частицы ртутных минералов (рис. 1А-F) вплоть до р.Ярлы-Амры, где также зафиксировано их присутствие, но в меньшем количестве (рис. 1G-I). Частицы наблюдаются как в виде μm .

По составу эти минералы соответствуют сульфиду Hg с вариацией примесей Ni, Cu, Se, I, Br. Примесь Ni (0.26-0.52 масс.%) и Cu (0.35-0.97 масс.%) установлена во всех наблюдаемых частицах. Примесь Se наблюдается только в минералах взвеси временного потока в районе штолен. При этом Se установлен, как в обломках ртутных минералов (0.4 масс.%), так и в сложных мелкозернистых агрегатах (Se 4.62-9.9 масс.%). Некоторые подобные скопления характеризуются присутствием Br (2.13-5.3 масс.%). Единично установлен обломок селенида Hg с Br (Hg 63.95 масс.%, Se 12.33 масс.%, Br 4.88 масс.%). Во взвешенном веществе снега, отобранном в районе АГМП, минералогический состав подобен взвеси временных потоков и взвеси р.Ярлы-Амры, как составом основного вещества материала, так и наличием сульфидов и сульфо-селенидов Hg. Сульфо-селениды и сульфиды Hg подобного состава и формы, характеризующиеся как аутигенные, обнаруженные в торфах из потока рассеяния Урского хвостохранилища (Россия, Кемеровская область, п. Урск), контактирующих с минерализованными кислыми дренажными растворами [9].

Взвесь р.Чибитка выше впадения р.Ярлы-Амры представлена в основном плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, хлоритом, мусковитом, каолинитом, кварцем, створками диатомовых водорослей, а также были установлены единичные зерна Fe-оливина (фаялит). Взвешенное вещество р.Чибитка ниже впадения р. Ярлы-Амры подобно по минеральному составу наблюдаемому выше впадения р. Ярлы-Амры. Дополнительно установлены циркон, барит, ферулы двух типов алюмосиликатные Fe-Al-Si и фосфатные Al-Si-Ca-Mg, единичные кристаллы пирита кубоктаэдрической формы. Во взвеси в р.Чибитка на расстоянии 7.3 км от слияния с р. Ярлы-Амры по мимо характерных для реки минералов, также установлено наличие Семонацита (La 11.97 масс.%, Nd 9.35 масс.%, Pr 2.07 масс.%, Th 1.93 масс.% и U 0.41 масс.%), куприта (Cu_2O) и фрамбоидального пирита (с Ni и Cu по 0.28 масс.%). По сравнению со взвесью р. Ярлы-Амры и с временными потоками, формирующимися у шахт, во взвеси р.Чибитка появляются окремненные останки микроорганизмов, количество рудных минералов меньше или отсутствует, ртутные минералы не установлены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованных реках ртуть переносится в основном в виде раствора с коллоидами, не смотря на высокую долю Hg, приходящейся на взвесь. Установлено, что содержания Hg_{dc} превышают ПДК для вод рыбохозяйственного назначения, выше, чем в незагрязненных природных водах территории. В р. Ярлы-Амры на расстоянии 1.4 км от Акташского горно-металлургического предприятия установлено присутствие переотложенных агрегатов сульфидов Hg.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бородин Е.В., Бородин У.О. Состав и физико-химические характеристики поверхностных вод бассейна р. Кучерла (Горный Алтай) // Материалы XIV Всероссийского чтения памяти академика А.Е. Ферсмана по проблемам «Рациональное природопользование» и «Современное минералообразование». – Чита – 2018. – 89-95.
- Васильев В.И. Акташское месторождение как пример карбонатнокиноварного минерального типа рудной формации // Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской складчатой области. М.: Наука, 1968. – 16-113.

3. Калаврий Т.Ю. Федеральная целевая программа по ликвидации накопленного экологического ущерба как национальный инвестиционный мегапроект // Островские чтения. – Т.1. – 2014. – 152-156.
4. Кузнецов В.А. Тектоническое районирование и основные черты эндогенной металлогении Горного Алтая // Вопросы геологии и металлогении Горного Алтая. – 1963. – 6-68.
5. Маликова И.Н., Аношин Г.Н., Бадмаева Ж.О. Подвижные формы ртути в почвах природных и природно-техногенных ландшафтов // Геология и геофизика. – 2011. – Т.52. – №. 3. – 409-425.
6. Нубарян Г.Д. История туризма и курортография: Методическое пособие – Сочи: РИО СГУТиКД, 2009. – 114 с.
7. Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Любимов Р.В. Особенности ртутного загрязнения окружающей среды в районе Акташского горно-металлургического предприятия (Республика Алтай) // География и природные ресурсы. – Т.3. – 2015. – 48-55.
8. Buslov M.M., Watanabe T., Saphonova I.Yu. et al., Vendian-Cambrian Island Arc System of the Siberian Continent in Gorny Altai (Russia, Central Asia) // Gondw.Res. – V.4(5). – 781-800.
9. Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Zaikovskii V.I., Zhmodik S. M. Interaction of natural organic matter with acid mine drainage: Authigenic mineralization (case study of Ursk sulfide tailings, Kemerovo region, Russia) // J.Geochem.Explor. – 2020. – V.211. – 106456.
10. Vasiliev O.F., Obolenskiy A.A., Yagolnitser M.A. Mercury as a pollutant in Siberia: sources, fluxes and a regional budget // Sci.Tot.Environ. – 1998. – V.213. – 73-84.