Поведение Hg в водной экосистеме в районе воздействия высокосульфидного хвостохранилища (Россия, Кемеровская область)

Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Сарыг-оол Б.Ю., Бадмаева Ж.О., Сурков О.Н., Кастина Д.К.

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

АННОТАЦИЯ: На основании многолетнего мониторинга (13 лет, с 2006 по 2019 г) изучено поведение Hg и основных ее форм (растворенная с коллоидами, взвешенная) в системе реки Ур (приток реки Иня), в которую впадают дренажные воды Урского хвостохранилища. С течением времени в реке Ур после впадения дренажного ручья установлено увеличение минерализации, изменение основного ионного состава. Состав вод реки восстанавливается до исходных значений, характерных водоему выше влияния техногенного ручья, через 5 км от места слияния дренажного ручья и реки. Отмечено увеличение, как общей Hg в кислом дренажном ручье (КДР) в 3 раза, так и ее формы раствор+коллоиды. Содержания Hg в водах реки до впадения дренажного ручья и в месте слияния реки с КДР со временем возрастает, с увеличением доли фракции раствор+коллоиды. Установлено преобладание Hg_{org} во взвеси всех исследуемых точек. Максимальное ее количество образуется в кислом дренажном ручье, который и является основным поставщиком CH_3Hg^+ в реку Ур.

Behavior of Hg in the aquatic ecosystem in the area of the impact of the high sulfide tailings (Russia, Kemerovo region)

Gustaytis M.A., Myagkaya I.N., Lazareva E.V., Saryg-ool B.Yu., Badmaeva J. O., Surkov O.N., Kastina D.K.

Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 3, Koptug Ave. Novosibirsk 630090, Russia

ABSTRACT: The behavior of mercury and species (dissolved + colloids, suspended) over a long period (2006-2019) was studied for the Ur river system into which the acid main drainage (AMD) of the Ursk tailings. During this period, an increase in salinity and a change in the basic ion composition were established in the Ur river after the confluence of a AMD. The composition of the river is restored to its original values, characteristic of the reservoir above the influence of the AMD, 5 km downstream. Mercury in the waters of the river upstream of the AMD and at the confluence increases with time of the solution + colloid fraction. The prevalence of Hg_{org} in suspension of all the studied points was established. The maximum amount of Hg_{org} is formed in an AMD, which is the main supplier of CH_3Hg^+ to the Ur river.

ВВЕДЕНИЕ

Высокосульфидные хвостохранилища являются одним из источников поступления Hg в окружающую среду, куда элемент попадает за счет процесса окислительного выщелачивания отходов обогащения [10]. В природной экосистеме для Hg характерно многообразие химических форм из-за самого высокого потенциала ионизации. В природных водах наблюдается основная трансформация химических форм Hg [3]. Концентрация и образование форм Hg зависит от четких параметров окружающей среды (pH, Eh, C_{org} , S) [14]. Мониторинговое изучение сезонных и многолетних изменений состояния речных вод позволяет лучше понять основные процессы, влияющие на концентрацию микроэлементов в реке и донных отложениях [15]. В работе исследовано многолетнее (13 лет) поведение Hg в системе реки Ур (приток реки Иня) в ореоле рассеяния Урского хвостохранилища.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Урское хвостохранилище (п. Урск), сформировано ~ 80 лет назад в результате добычи золотосодержащих руд открытым карьерным способом. Руды обогащались при помощи цианирования и амальгамации. В веществе отходов обогащения концентрация Hg ~120 г/т, а в отходах из потока рассеяния достигает 0.7% [2]. Ртуть в первичных рудах присутствовала в виде киновари, HgTe и HgSe, а также в FeS_2 и $BaSO_4$, как примесь изоморфная и физически сорбированная ($HgCl_2$ и Hg^0) [2]. В рудах зоны окисления установлены сложные по составу Ag-Hg-галиты [4], близкие к перрудиту ($Ag_4Hg_5S_5(I,Br)_2Cl_2$) [13]. Отходы обогащения первичных руд содержат в своем составе ZnS , PbS , $FeAsS$, $CuFeS_2$, $Cu_6[Cu_4(Fe,Zn)_2]As_4S_{13}$, $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$, теллурид Hg, селенид Hg со значительной примесью Ag и S ($Hg_{0.8}Ag_{0.2}Se_{0.7}S_{0.3}$) [11].

Природно-техногенная система хвостохранилища представляет собой затопленный карьер,

используемый местными жителями для купания. Породные отвалы расположены ниже по логу от карьера, и ещё ниже – две кучи хвостохранилища, причем отходы первичных руд частично переработаны. По логу, в котором расположены отходы, протекает природный ручей; за счет его взаимодействия с отходами, воды ручья преобразуются в Al-Fe-сульфатные кислоты ($\text{pH}=2$). При удалении от хвостов, происходит отставание дренажных вод в техногенном пруду, образовавшемся на месте старого дренажного отвала. Из него дренажный ручей впадает в р.Ур. На территории хвостохранилища с 2011 года функционирует предприятие по переработке баритового концентрата (ООО «Барит»), находящееся на берегу карьера. Сточные воды в результате деятельности предприятия поступают в дренажный ручей (КДР) и далее попадают в реку Ур.

Водная система ореола рассеяния хвостохранилища исследовалась в течении 13 лет (2006-2019 гг). Пробы воды отбирали в реке Ур выше влияния КДР (т. 1); вода из затопленного карьера (т. 2); дренажный ручей (точки 3 и 4), техногенный пруд (т.5), место слияния КДР и реки Ур (т. 6); река Ур в 1, 3 и 5 км от места впадения КДР (т. 7-9) pH измерялся потенциометрическим методом («Анион 7051», Инфраспек-Аналит). Воды фильтровались через ацетат целлюлозные фильтры (0.45 мкм (type 11106-47-N; Sartorius Stadium) для разделения взвешенной (ВЗ) и растворенной+коллоиды (РК) форм Hg. Содержание Hg в воде определено методом «холодного пара» с атомно-абсорбционным (ААС) детектированием на анализаторе «РА-915М» с приставкой «РП-92» («Люмэкс»; ISO 12846-2012). Предел обнаружения (ПО) составляет 0.02 мкг/л, относительная погрешность измерений составляет 20%. Анионный состав изучался методом капиллярного электрофореза («Капель 103Р», «Люмэкс»). ПО для определения различных ионов 10^{-3} - $10^{-4}\%$ (ПНДФ 14.2:4.176-2000). Катионный состав исследовался на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Agilent Technologies Inc. 7500). Углерод ($\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{C}_{\text{неорг}}$) измеряли методом ИК-спектроскопии (Shumadzu TOC-V_{CSH}). ПО = 4 мкг/л и относительная погрешность измерений составляет 1.5%.

Содержание $\text{Hg}_{\text{неорг}}$ во взвеси определяли в среде 2М H_2SO_4 , с хлоридом олова (II), при этом восстанавливаются только Hg^{2+} и ее комплексы с неорганическими лигандами [1]. Далее определяли общее содержание ртути, разлагая образцы смесью кислот H_2SO_4 и HNO_3 (1:1). $\text{Hg}_{\text{орг}}$ во взвеси определяли по разности содержания

общей ртути и $\text{Hg}_{\text{неорг}}$ с последующим ААС определением.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной ионный состав воды реки Ур выше влияния КДР соответствует слабощелочному, пресному Mg-Ca- HCO_3 типу вод, pH 7.5-8.5. КДР хвостохранилища сильноокислый, соленый Al-Fe- SO_4 . С течением времени (с 2006 по 2019) в КДР под отвалами (т. 3, рис. 1) выявлено изменение состава – снижение минерализации 2 раза (с 5.8 по 2.5 г/л), увеличение pH (с 1.9 до 3.3), снижение $\text{C}_{\text{орг}}$ в 2.5 раза (с 14 по 5.7 мг/л), а также SO_4^{2-} (с 4500 до 1833 мг/л). В нижней части течения КДР (т. 4 рис. 1) увеличилось содержание SO_4^{2-} (с 806 до 1384 мг/л). Количество основных катионов в КДР со временем также изменилось – снизились содержания K, Al, Fe, а содержание Na, Mg осталось прежним. Минерализация вод реки Ур при впадении в нее КДР увеличивается в результате процесса нейтрализации КДР водами реки. Пресные воды реки Ур трансформируются в воды с повышенной минерализацией. Состав вод отвечает Mg-Ca- HCO_3 типу, $\text{pH}=7.1$ -8.0. В данной точке отмечено, что с 2006 по 2019 года общая минерализация увеличилась с 0.32 до 0.43 г/л, содержание основных катионов K, Na, Mg, Ca возросло примерно в 2-2.5 раза, а количество Al и Fe уменьшилось 10-15 раз. Так же уменьшилось содержание Cl ~ 4 раза, а содержание SO_4^{2-} увеличилось в 2 раза.

Далее вниз по течению реки Ур (на расстоянии 1, 3 и 5 км) воды соответствуют Mg-Ca- HCO_3 типу pH от 7.5 до 8.0, а состав катионов меняется не значительно – установлено снижение Al и Fe в 6 и 4.5 раза, соответственно. Во время количество основных катионов (K, Na, Mg, Ca) в речной воде увеличилось примерно в 2-6 раз, количество металлов снизилось, Al – 3-4 раза, Fe – 10 раз. Такие параметры как минерализация, pH , Eh и $\text{C}_{\text{орг}}$ остались на прежнем уровне. Состав анионов в основном не меняется, установлено не значительное увеличение SO_4^{2-} и NO_3^{2-} в 7 и 3 раза, соответственно. Состав вод (минерализация и основной ионный состав) реки восстанавливается до исходных значений, характеризующих водоем выше влияния техногенного ручья, только через 5 км ниже по течению от места впадения дренажного ручья (рис.1, т. 9).

Исследовано содержание форм нахождения Hg за различные годы (2006-2016). Данные разделены на два периода, до начала работы перерабатывающего предприятия с 2006 по 2009 г – период I и после с 2011 по 2016 г – период II.

Общая концентрация Hg в реке Ур (рис. 2, т. 1) выше впадения КДР в I период ниже ПО (<0.02 мкг/л); тогда как в период II концентрация в среднем увеличилась до 0.09 мкг/л. Также количество Hg во взвеси составило 87 % от общего содержания. Это обусловлено началом разработок нового месторождения с 2014 года, которое располагается выше по течению реки. В затопленном карьере (т. 2, рис. 1), общее содержание ртути составляет 0.44 мкг/л за все время наблюдений, однако доля Hg(B3) увеличилась с 16 % (I период) до 47 % (II период). В КДР под отвалами установлены самые высокие содержания обеих форм нахождения Hg: в период I содержание Hg(PK) в среднем 7 мкг/л, Hg(B3) 6 мкг/л (т. 3 рис. 1). С удалением от отвалов в КДР перед впадением р.Ур (т. 4, рис.1) Hg(PK) снижается до 2.5 мкг/л, как и Hg(B3) – до 3.5 мкг/л (период I); в период II наблюдается такая же тенденция (рис. 1).

Рис. 1. Распределение Hg между PK и B3 фракциями в водах ореола рассеяния Урского хвостохранилища: 1 – р.Ур до впадения КДР, 2 – карьер, 3 и 4 – КДР, 5 – техногенный пруд, 6 – слияние р.Ур и КДР, 7 – р.Ур в 1 км после впадения КДР, 8 – р.Ур в 3 км после впадения КДР, 9 – р.Ур в 5 км после впадения КДР, н.д. – нет данных

Поскольку КДР является насыщенным раствором с высокими содержаниями Fe, Al и SO_4 и известно, что при $pH < 3$ и $SO_4 > 3000$ мг/л формируется ярозит и/или сульфаты и гидроксиды Fe и Al [6], а также в отношении Hg установлено, что она может входить в состав Hg-содержащих ярозитов (положение А, как $1/2Hg^{2+}$) [7], то можно полагать, что увеличение концентрации Hg в растворе ~3 раза обусловлено изменением pH с 1.9 до 3.3 и уменьшения количества сульфат иона с 4500 до 1833 мг/л. В результате чего возможно были сформированы

сульфаты и гидроксиды железа, которые активно сорбируют металлы из растворов, том числе и Hg.

В техногенном пруду (т. 5, рис 4) наблюдается снижение валового содержания Hg относительно КДР (т. 4 рис. 2) – в 6.5 раз в период I (0.38 мкг/л) и 23 раза в период II (0.62 мкг/л). Большая часть Hg находится в виде взвеси (97 %). Очевидно, что воды дренажного ручья, попадая в техногенный пруд, отстаиваются, что способствуют переходу Hg из раствора во взвесь.

В р.Ур, в месте, куда впадает КДР (т. 6 рис. 1), концентрация общей Hg значительно выше (в 8-12 раз в зависимости от периода наблюдения) относительно точки 1. Доля Hg(B3) в данной точке снижается со временем с 44 до 27 %.

Далее вниз по течению реки Ур на расстоянии 1 км от места впадения КДР происходит увеличение Hg(PK) (т. 7, рис. 1) относительно места слияния (т. 6, рис. 1) – период I. Возможно, что на данном участке реки происходит ресуспендирование Hg из донных отложений, из-за электростатического взаимодействия растворенной ртути с коллоидными частицами $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ и органического вещества. [12]. На расстоянии 3 км от впадения дренажного ручья (т. 8, рис. 1) доля Hg(PK) изменяется не значительно, относительно предыдущей точки за все периоды исследований и составляет 63-65 % от общего содержания. На расстоянии в 5-км от места впадения дренажного ручья (т. 9, рис. 1) происходит снижение общей Hg. Однако, Hg(B3) сильно разнится: в I период доля данной формы (62 %) выше, чем во II период (до 25 %).

Содержание Hg_{org} и Hg_{inorg} во взвеси сопоставлено с количеством C_{org} и $C_{неорг}$ в водах р. Ур и КДР (рис. 2). Во взвеси всех опробованных точек установлено преобладание Hg_{org} (до 97 %; рис. 2). Это значительно выше, чем обычно установлено в речных системах, где химические формы ртути распределяются следующим образом – 10-30 % приходится на $Hg(0)$, $Hg(II)_{неорг}$ – 40-60 % и менее 40 % это CH_3Hg^+ [5].

В р.Ур выше впадения КДР (т. 1, рис. 2) доля Hg_{org} высока (92 %), при довольно низком C_{org} в воде (39 %). В карьере (т. 9, рис. 2) доля Hg_{org} ниже (66 %), чем в предыдущей точке. Доля Hg_{org} во взвеси КДР наибольшая (96-97 %) среди всех точек опробования при минимальном $C_{неорг}$ и максимальном C_{org} в воде (т. 3, 4, рис. 2). В месте слияния дренажного ручья с водами реки (т. 6, рис. 2) доля Hg_{org} снижается до 78 %, чем в КДР и даже, чем в водах реки выше впадения КДР. Такое соотношение форм нахождения сохраняется до 5 км после впадения КДР.

Установлено зависимость содержания $C_{\text{неорг}}$ и $Hg_{\text{неорг}}$ во взвеси реки Ур, то есть при увеличении $C_{\text{неорг}}$ возрастает количество $Hg_{\text{неорг}}$ (рис. 2, т. 1 - 2 и т. 4-6). Это обусловлено образованием карбонатных комплексов со Hg которые, легко образуются при pH 7-9 [8].

Сравнение наших данных с данными об условиях протекания реакции метилирования (pH от 0 до 12 и наличие растворенного органического вещества в воде) [8], показывает, что метилирование Hg возможно во всех точка и основным источником поступления ртути является КДР (рис. 2).

Рис. 2. Распределение форм нахождения Hg ($Hg_{\text{неорг}}$ and $Hg_{\text{орг}}$) во взвеси р.Ур и КДР, где 1 – р.Ур до впадения КДР, 2 – карьер, 3 и 4 – КДР, 6 – слияние КДР и р.Ур, 9 – р.Ур в 5 км от впадения КДР

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение гидрологических характеристик КДР (pH, минерализация, основного ионного состава) способствовало увеличению как общей Hg в 3 раза, так и ее (РК) реакционной формы. Установлено преобладание $Hg_{\text{орг}}$ во взвеси всех исследуемых точках. Максимальное ее количество во взвеси (до 97 %) образуется в кислом дренажном ручье, который и является основным поставщиком CH_3Hg^+ в реку Ур.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшал Г.Л., Баучидзе Н.С. Исследование сосуществующих форм ртути (II) в поверхностных водах. // ЖАХ - Т.38 - вып. 12. - 1983.- С. 2155-2167.
2. Густайтис М.А., Мягкая И.Н., Лазарева Е.В., Шуваева О.В. Трансформация форм ртути в потоке рассеяния высокосульфидного хвостохранилища. // Материалы второго международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» 21-25 сентября, Новосибирск, Россия – 2015. - С. 118-122.

3. Лапердина Т.Г. Определение ртути в природных водах – Новосибирск: Наука, 2000. – 222с.
4. Мягкая И.Н., Сарыг-оол Б.Ю., Лазарева Е.В., Ишук Н.В., Жмодик С.М. Формы нахождения золота и серебра в рудах Ново-Урского месторождения // Металлогения древних и современных - № 2,3 - 2017.- С. 171-176.
5. Beckers F., Rinklebe J. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications: A review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, - 47:9, - 2017, - P. 693-794, DOI: 10.1080/10643389.2017.1326277
6. Bigham J.M. Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes In Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (Eds.): Waterloo, Ontario, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course – 1994, - Series 22. - P. 103-132.
7. Dutrizac J. E., Jambor J. L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry - 40(1), - 2000, - P. 405-452.
8. Johannesson K, Stetzenbach K, Hodge VF, Lyons WB Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. // Earth and Planetary Science Letters. - Vol. 139. - 1996. - P. 305–319.
9. Nagase H., Ose Y., Sato T. Methylation of mercury by humic substance in an aquatic environment // sci. Total Environ – 1982. – Vol. 25. - №2- P. 133-142.
10. Moncur M.C., Ptacek C.J., Hayashi M., Blowes D.W., Birks, S.J. Seasonal cycling and mass-loading of dissolved metals and sulfate discharging from an abandoned mine site in northern Canada. // Appl. Geochem. - 41. - 2014. – P.176–188.
11. Myagkaya, I.N., Lazareva, E.V., Gustaytis, M.A., Zhmodik, S.M., 2016b. Gold and silver in a system of sulfide tailings. Part 1: migration in water flow. J. Geochem. Explor. 160. P. 16-30.
12. Sarkar D., Essington M.E., Mirsa K.C. Adsorption or mercury (II) by variable charge surface of quartz and gibbsite. // Soil science Society of America Journal. - Vol.63. - 1999. - P. 1626-1636.
13. Sevillano G.C., Rebollar M.C., Viñals Olià J. Presencia en Localidades Españolas de Perroudita, $Hg_5Ag_4S_5(I,Br)_2Cl_2$, un Mineral "Raro" que Es Probablemente Frecuente // Conference: MACLA: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía.- 2011. - №. 15. - P. 45-46.
14. Skyllberg, U., Qian, J., Frech, W., Xia K., and Bleam W. F. Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. // Biogeochemistry - № 64. – 2003. - P.53–76.
15. Xu G., Li, P., Lu K., Tantaia Z., Zhanga J., Rena Z., Wangb X., Yua K., Shia P., Chenga Y. Seasonal changes in water quality and its main influencing factors in the Dan River basin. // Catena. - Vol.173. - 2019. - P. 131-140.