

**БИОМОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОТОКАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО
СИХОТЭ-АЛИНЯ, ПРИМЫКАЮЩИХ К РАЙОНАМ
ОТРАБОТАННЫХ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУДНИКОВ**

О.Е. Нестеренко¹, Е.Н. Чернова^{1,2}, Е.В. Потиха³

¹*Дальневосточный федеральный университет, ул. Октябрьская, 27,
Владивосток, 690022, Россия. E-mail: olesik_3@mail.ru*

²*Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, ул. Радио, 7,
Владивосток, 690022, Россия. E-mail: elena@tig.dvo.ru*

³*Сихотэ-Алинский государственный природный биосферный заповедник,
Приморский край, пос. Терней. E-mail: potikha@mail.primorye.ru*

Изучено содержание тяжелых металлов и мышьяка во мхах водотоков восточного и центрального Сихотэ-Алиня, дренирующих закрытый оловорудный и действующий золотосеребряный рудники, а также в фоновом районе – в водотоках Сихотэ-Алинского биосферного заповедника. Показано, что фоновые концентрации металлов и мышьяка во мхах варьируют, и выше, чем кларки концентраций в растительности суши, в связи с особенностями минерализации и пятнистости распределения рудопоявлений. Основные металлы-загрязнители р. Правая Приточная (басс. р. Колумбе), дренирующей рудник Лысогорский: Cu, Zn, Cd. Основные загрязнители руч. Золотой (басс. р. Таежная): Ag As, Cd.

**BIOMONITORING OF HEAVY METAL CONCENTRATIONS
IN SURFACE WATERS OF THE CENTRAL SIKHOTE-ALIN,
ADJACENT TO AREAS OF POLYMETALLIC MINES**

O.E. Nesterenko¹, E.N. Chernova^{1,2}, E.V. Potikha³

¹*Far East Federal University, 27 Oktyabrskaya Str., Vladivostok, 690000, Russia.
E-mail: olesik_3@mail.ru*

²*Pacific Geographical Institute, FEB RAS, 7 Radio Str., Vladivostok, 690041, Russia.
E-mail: elena@tig.dvo.ru*

³*Sikhote-Alin State Nature Biosphere Reserve, Ternei, Primorye.
E-mail: potikha@mail.primorye.ru*

The content of heavy metals and arsenic in mosses in Eastern and Central Sikhote-Alin watercourses, drainage tin and golden–silver closed mines, and also in the background area –in watercourses Sikhote-Alin Biosphere Preserve were examined. The background concentrations of metals and arsenic in mosses vary and are higher than klarks of concentrations in ground vegetation, due to the nature of the mineralization and spot distribution of ore body. Main pollutants of the river Pravaya Pritochnaya (the basin of the Columbe River) draining the mine of Lysogorskaya are Cu, Zn, Cd, while main pollutants of the Golden stream (the basin of the Taezhnaya River) are Ag As, Cd.

Одним из основных негативных факторов влияния горных работ на окружающую среду является складирование отходов обогащения. Добыча и обогащение руды ведет к образованию большого объема вскрышных, рудовмещающих горных пород и отходов переработки минерального сырья.

В транзитной зоне одного из крупнейших заповедников России – Сихотэ-Алинского государственного биосферного заповедника (САБЗ) находятся действующий (до конца 2012 г.) рудник Серебристый по добыче серебра и два закрытых в конце XX столетия оловянных рудника – Лысогорский и Таежный, с полигонами отработанной породы (шламохранилища). Шламохранилища подвергаются выветриванию, в результате которого многие соединения металлов, оставшиеся в «хвостах», приобретают высокую миграционную способность, попадают в наземные и водные экосистемы и разносятся на большие расстояния от источника загрязнения. Время влияния шламохранилищ на окружающую среду превышает несколько столетий, причем, загрязнение водотоков дренажными водами, в связи с процессами гипергенеза, развивающимися в шламах, возрастает по мере окисления сульфидов (Зверева, 2008).

Удаленность района от крупных населенных пунктов и отсутствие дорог требует для оценки состояния водотоков химическими методами серьезной подготовки и дорогостоящих экспедиционных работ. Более дешевым и мобильным методом оценки экологического состояния водотоков, дренирующих удаленные рудники, является метод биоиндикации. В пресных водотоках индикаторами загрязнения среды металлами зарекомендовали себя низшие и высшие водные растения (водоросли перифитона и водные мхи) (Никаноров, Жулидов, 1991). Разработанные гидробиологами методики определения экологического состояния водотоков по качественному и количественному составу бентоса реки Правая Приточная (рудник Лысогорский) и ручьев Золотой и Страдный (рудник Серебристый), показали снижение качества воды ниже шламохранилищ (Потиха, 1990, Потиха, Зорина, 2007). Использование биоиндикационного метода по микроэлементному составу живых организмов-индикаторов позволяет получить интегральную во времени оценку загрязнения металлами водотоков (Никаноров, Жулидов, 1991).

Целью данной работы было определить, какими элементами рудники (действующий золото-серебряный и закрытый оловорудный) загрязняют водотоки восточного Сихотэ-Алиня, по их содержанию в индикаторных организмах – водных мхах. Сравнить две группы индикаторных организмов – мхи и водоросли перифитона – на предмет особенностей накопления ими тяжелых металлов и мышьяка.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы водных мхов, были отобраны в ходе экспедиционных исследований в августе 2012 г. в водотоках закрытого в конце XX в. рудника Лысогорский (р. Правая Приточная, басс. р. Колумбе), действующего до декабря 2012 г. рудника Серебристый (ручьи Золотой и Страдный, басс. р. Таёжная, Японское море), в фоновых водотоках, протекающих по территории САБЗ (руч. Сухой, реки Голубичная, Заболоченная, Курума, Куналейка) и в транзитной зоне (руч. Исаков, реки Серебрянка и Джигитовка) (рисунок).

Пробы мхов высушивали до воздушно-сухого состояния в полевых условиях, а в лаборатории – при температуре 85 °С до постоянного веса, затем гомогенизировали. Навеску 0,5 г минерализовали перегнанной азотной кислотой марки о.с.ч. в микроволновой печи MARS-5 в лаб. геохимии ТИГ ДВО РАН. Концентрацию металлов (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb) в минерализатах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в ТИГ ДВО РАН, а концентрацию Ag и As определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в ИБМ ДВО РАН. Проверку чистоты реактивов проводили с помощью анализа холостых проб. Правильность определения металлов проверяли анализом стандартного образца с известными концентрациями микроэлементов NIES 9 (Sargasso). За верхнюю границу фонового диапазона были приняты максимальные концентрации микроэлементов во мхах ручьев и рек из района САБЗ и его транзитной зоны.



Рисунок. Карта-схема района работ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пробы мхов, как индикаторные организмы, использовались в бассейне р. Амур (Ивашов, Сиротский, 1998) и была показана высокая эффективная способность этих высших растений накапливать загрязняющие вещества в своих тканях на техногенных участках реки.

Фоновые концентрации металлов и мышьяка в пробах водных мхов водотоков центрального Сихотэ-Алиня представлены в табл. 1. Это водотоки заповедника и его транзитной зоны. Минимальные и максимальные концентрации металлов во мхах из фонового района отличались в 2–10 раз, что свидетельствует о высоком разнообразии минералогических условий района. Максимальные концентрации Ag, Cu, As, Pb, Cd, Zn и Ni наблюдались в пробах мхов из рек Серебрянка и Джигитовка, расположенных в транзитной зоне заповедника. Для этих рек известно также, что концентрации растворенного Zn в их водах в 2–5 раз превышают средние значения по Приморскому краю. Это повышение отражает наличие многочисленных полиметаллических месторождений, в том числе частично отработанных, в пределах центральной части восточного Сихотэ-Алиня (Шулькин и др., 2009) и неразработанных рудопоявлений.

По сравнению со средними концентрациями металлов в растительности континентов среднее содержание Zn, Ni, Pb, Cd, As во мхах из фоновых водотоков восточного и центрального Сихотэ-Алиня, как заповедных территорий, так и из транзитной зоны, выше, Ag и Cu – сопоставимо или выше, соответственно (табл. 2), что свидетельствует о полиметаллическом генезисе горных пород, дренируемых водотоками района (Добровольский, 1983).

Рудник Лысогорский. Руч. Дизельный находится выше по течению р. Правая Приточная от рудника Лысогорский. В связи с этим, концентрации металлов во мхах из этого

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов и мышьяка во мхах водотоков восточного Сихотэ-Алиня

Станции	Концентрация элемента, мкг/г						
	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	As	Ag
Рудник Серебристый (действующий), басс. р. Таежная							
руч. Золотой, в 100 м выше устья Страдного (фон)	16,2	64,5	10,5	1,6	8,0	71	1,48
руч. Страдный, выше хвостохранилища	23,0	200,2	10,1	20,7	8,4	42,5	1,32
Рудник Лысогорский (закрытый), р. Правая Приточная, басс. р. Колумбе							
руч. Дизельный (фон)	5,5	43,0	3,5	0,3	0,7	2,0	0,13
Выше хвостохранилища, но ниже штолен	1162,1	6787,2	10,6	22,9	42,3	34,2	0,9
Ниже хвостохранилища, но выше впадения руч. Дизельный	1041,9	2478,5	15,7	32,6	19,4	14,4	0,17
САГБЗ (территория заповедника, фоновые станции), басс. Японского моря							
р. Голубичная	3,0	92,7	4,9	2,6	0,3	1,0	0,01
руч. Сухой	5,3	52,0	9,7	0,7	1,8	1,8	0,03
р. Курума	5,1	37,59	2,70	1,28	1,4	–	–
р. Куналейка	6,2	49,58	5,26	0,56	4,0	–	–
р. Серебрянка	12,0	117,7	18,6	1,8	12,1	15,3	0,10
руч. Исаков	9,3	88,24	6,18	1,57	8,3	–	–
р. Джигитовка	11,3	127,06	15,03	1,83	10,8	9,1	0,03

Примечание: прочерк – элемент не определялся.

ручья сопоставимы с фоновыми (табл. 1). Во мхах из точки отбора на реке, расположенной ниже штолен, но выше шламоохранилища, концентрации металлов и мышьяка повышены, по сравнению с фоновыми, во много раз: Cu в 85 раз, Zn, Cd, Pb, Ag в 19, 18, 2 и 2 раза, соответственно. Ниже хвостохранилища содержание Cu, Zn, и Ag во мхах еще более высокие: в 95, 52 и 9 раз, соответственно. Концентрации Cd, Pb, As выше фоновых в 13, 2 и 2 раза.

Ранее нами была показана аналогичная картина обогащения металлами водорослей перифитона р. Правая Приточная: наивысшие концентрации металлов наблюдались

Таблица 2

Содержание металлов в пробах мхов и водорослей перифитона из фоновых водотоков центрального и восточного Сихотэ-Алиня

	Концентрация элемента, мкг/г сух. массы						
	Zn	Ni	Cu	Pb	As	Cd	Ag
Мох (n=9)	38–127* (88)	2,4–10,9 (6,4)	2,7–12,0 (6,1)	0,3–12,1 (3,5)	1,1–15,3 (5,4)	0,56–1,83 (1,24)	0,01–0,10 (0,03)
Водоросли перифитона (n=22)	66–352 (138)	3,9–94,7 (34,3)	8,5–39,6 (20,9)	10,7–65,3 (24,0)	4,4–497 (21,5)	0,72–4,50 (1,48)	0,01–8,7 (0,47)
Кларк растительности континентов (по Добровольский, 1983)	50	2	10	2,5	0,12	0,005	0,03

Примечание: * – диапазон (медиана)

в перифитоне в непосредственной близости от хвостохранилища. В перифитоне, отобранном в 5 км ниже по течению от шламохранилища, наблюдалось уменьшение концентраций металлов, по сравнению с таковыми вокруг шламохранилища, однако уровни фоновых концентраций не были достигнуты для Zn, Cu, Cd и Pb. В 10 км от шламохранилища концентрации металлов в водорослях перифитона были сопоставимы с фоновыми значениями (Чернова и др., 2013). Таким образом, воздействие загрязненных вод рудника Лысогорский простирается на расстояние более 5 км от рудника, что выше, чем занимала санитарно-защитная зона предприятия (1000 м).

Рудник Серебристый. Рудник Серебристый был построен в 1990 г. с соблюдением норм экологического законодательства. Ёмкость шламохранилища, размещенная в устье ручья Страдного, не имела дренажа. В шламохранилище поступали сбросы водопритоков из горных выработок и все производственные воды. Чтобы избежать поступления загрязнителей в природные воды, были сведены к минимуму объемы и время пребывания добытой рудной массы на дневной поверхности. Обоганительная фабрика работала на оборотной воде. Теоретически подобные меры предосторожности должны были свести к минимуму попадание продуктов горнорудного производства в водотоки Золотой и Страдный. Однако подшольневая вода и вода из-под рудных отвалов уже в 1990 г. содержали повышенные количества As (Ag не определялось).

Обе точки отбора мхов на водотоках рудника Серебристый находились выше хвостохранилища. По сравнению с максимальными фоновыми концентрациями пробы мхов из ручья Страдный выше хвостохранилища имели повышенные уровни Ag, Cd, As, в 13, 11, 3 раза, соответственно, а концентрации остальных элементов сопоставимы с фоновыми значениями (табл. 1). Точка на ручье Золотой находилась выше впадения ручья Страдный, концентрации металлов во мхах с этой точки соответствовали фоновому диапазону, кроме Ag и As (кратность превышения фоновых концентраций 15 и 5 раз, соответственно). Вероятно, высокие концентрации Ag и As во мхах связаны с воздушным развеиванием гипергенных минералов.

Сравнение полученных данных по фоновым содержаниям металлов и мышьяка во мхах и водорослях перифитона показало существенно более низкие концентрации в первых, чем во вторых (табл. 2). Это связано, в первую очередь, с увеличением размеров мхов относительно водорослей и, соответственно, уменьшением удельной площади поверхности. Чем выше площадь поверхности, тем больше контакт с водной средой, и тем более высокие концентрации накапливают организмы, и наоборот (Бурдин, Золотухина, 1998). Источники металлов во мхах и водорослях перифитона несколько отличаются: мхи накапливают металлы как из воды (в растворенной и взвешенной формах), так и из воздушной среды (Burton, Peterson, 1979; Бурдин, Золотухина, 1998), так как они могут быть периодически осушены, а перифитон аккумулирует металлы из воды и взвеси (Crowder, 1991). Другие возможные причины – изменение видового состава водорослей перифитона в зависимости от способности выживать в среде с повышенными концентрациями микроэлементов – в настоящее время не изучены.

Таким образом, водные мхи в условиях водотоков восточного Сихотэ-Алиня показали себя хорошими индикаторными организмами. Определение фоновых концентраций металлов во мхах и водорослях перифитона позволит в дальнейшем более точно классифицировать воды на загрязненные и незагрязненные, а также наблюдать за изменением экологического состояния фоновых водотоков во времени и на разных фазах водного режима.

Определены основные элементы – загрязнители водотоков, дренирующих рудники. Так, р. Правая Приточная (басс. р. Колумбе), в окрестностях рудника Лысогорский загрязнена по убыванию Cu, Zn, Cd, Pb, As, Ag; руч. Золотой в окрестностях рудника Серебристый – Ag, Cd, As.

ЛИТЕРАТУРА

- Бурдин К.С., Золотухина Е.Ю. 1998.** Тяжелые металлы в водных растениях (аккумуляция и токсичность). М.: Диалог МГУ. 202 с.
- Добровольский В.В. 1983.** География микроэлементов: Глобальное рассеяние. М.: Мысль. 272 с.
- Ивашов П.В., Сиротский С.Е. 1998.** Гидробионты – биогеохимические индикаторы тяжелых металлов в водных экосистемах нижнего Амура // Геолого-геохимические и биогеохимические исследования на Дальнем Востоке. Вып. 8. Владивосток: ДВО РАН. С. 36–49.
- Зверева В.П. 2008.** Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 165 с.
- Никаноров А.М., Жулидов А.В. 1991.** Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат. 312 с.
- Потиха Е.В. 1990.** Структура и сезонные изменения бентоса в ручье Сухой // Экологические исследования в Сихоте-Алинском заповеднике. М.: Наука. С. 72–82.
- Потиха Е.В., Зорина О.В. 2007.** О влиянии горнорудного производства на макроструктуру сообществ донных беспозвоночных в малых водотоках восточного Сихотэ-Алиня. СПб.: ЛЕМА. 338 с.
- Чернова Е.Н., Потиха Е.В., Нестеренко О.Е. 2013.** Металлы в перифитоне водотоков, дренирующих районы бывших и действующих рудников центрального Сихотэ-Алиня // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Матер. VIII междунар. Биогеохимической школы, посвященной 150-летию со дня рождения акад. В.И. Вернадского. 11–14 сентября 2013 г. М.: ГЕОХИ РАН. С. 423–427.
- Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перепелятников Л.В. 2009.** Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Водные ресурсы. № 4. С. 428–439.
- Burton M.A., Peterson P.J. 1979.** Metal accumulation by aquatic bryophytes from polluted mine streams // Environmental Pollution. V. 19. P. 39–46.
- Crowder A. 1991.** Acidification, metals, and macrophytes // Environmental Pollution. V. 71. P. 171–203.