
ЛІСОВА ГІДРОЛОГІЯ

УДК 574.64

П. Андраш, Я. Дадова, Э. Штрбова

УРОВНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТОКСИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ГОРНОГО РЕГИОНА ЛЮБЬЕТОВА (ЦЕНТРАЛЬНАЯ СЛОВАКИЯ)

Университет имени Матей Бела, Словацкая Республика

Установлено, что распределение тяжелых металлов в горных породах и рудных отвалных массивах Любьетова – Подлипа (Центральная Словакия) является неравномерным и соответствует первичной концентрации металлов в техногенных отложениях, а также их миграционным свойствам.

Выявлено, что поверхностные воды загрязнены медью (ПДК, установленные Указом № 296/2005 превышены в сотни раз), а также мышьяком. Значения рН поверхностных и дренажных вод соответствуют нейтральной реакции (6,1–7,7), поэтому наличие кислой шахтной (дренажной) воды исключено.

Сырая вода также загрязнена мышьяком, а питьевая вода не соответствует нормативам Указа № 354/2006 для марганца и кадмия. Вода источника Линхарт превышает нормативные значения, установленные для содержания естественных радионуклидов в минеральной воде (Постановление № 528/2007).

Доказана способность дренажной воды осаждать медь в процессе цементации на поверхности железных объектов. Эта особенность может быть успешно использована для создания геохимического Fe⁰-барьера с целью снижения уровней загрязнения земель тяжелыми металлами.

Ключевые слова: токсичные элементы, подземные и поверхностные воды.

П. Андраш, Я. Дадова, С. Штрбова

Університет імені Матей Бела, Словацька Республіка

РІВНІ ЗАБРУДНЕННЯ ТОКСИЧНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ ПІДЗЕМНИХ І ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ГІРНИЧОГО РЕГІОНУ ЛЮБЬЕТОВА (ЦЕНТРАЛЬНА СЛОВАЧЧИНА)

Встановлено, що розподіл важких металів в гірських породах і рудних відвальних масивах Любьетова – Підлипу (Центральна Словаччина) є нерівномірним і відповідає первинній концентрації металів у техногенних відкладеннях, а також їх міграційним властивостям.

Виявлено, що поверхневі води забруднені міддю (ГДК, встановлені Указом № 296/2005 перевищені в сотні разів), а також миш'яком. Значення рН поверхневих і дренажних вод відповідають нейтральній реакції (6,1–7,7), тому наявність кислої шахтної (дренажної) води виключено.

Сира вода також забруднена миш'яком, а питна вода не відповідає нормативам Указу № 354/2006 для марганцю та кадмію. Вода джерела Лінхарта перевищує нормативні значення, встановлені для вмісту природних радіонуклідів у мінеральній воді (Постанова № 528/2007).

Доведено здатність дренажної води осаджувати мідь в процесі цементації на поверхні залізних об'єктів. Ця особливість може бути успішно використана для створення геохімічного Fe⁰-бар'єру з метою зниження рівнів забруднення земель важкими металами.

Ключові слова: токсичні елементи, підземні та поверхневі води.

P. Andras, J. Dadova, E. Shtrobova
Matej Bel University, Slovak Republic

POLLUTION LEVELS OF TOXIC ELEMENTS OF THE UNDERGROUND AND SURFACE WATER IN THE MOUNTAIN REGION LYUBETOVA (CENTRAL SLOVAKIA)

Distribution of heavy metals in rocks and ore dump arrays Lyubetova – Podlipa (Central Slovakia) is uneven and corresponds to the primary concentration of metals in sediments of man-made, as well as their migratory properties.

Surface water is contaminated with copper (MPC set Decree number 296/2005 exceeded hundreds of times), as well as arsenic. The pH values of surface and drainage water correspond to neutral (6,1–7,7), so the presence of an acid mine (drainage) water is excluded.

Raw water is also polluted with arsenic and drinking water is not in compliance with the Decree № 354/2006 for manganese and cadmium. Water source exceeds the regulatory Linhart values set for the content of natural radionuclides in mineral water (Decree № 528/2007).

The ability of water to precipitate the copper in the process of hardening the surface of iron objects. This feature can be successfully used to create geochemical FeO-barrier to reduce the levels of land contamination by heavy metals.

Key words: toxic chemicals, underground and surface water.

Горный регион Любетьова является крупнейшим месторождением медной руды в Словацкой республике. В соответствии с археологическими находками здесь добывали медь уже в бронзовом веке (Koděra et al., 1990). Месторождение Подлипа образовалось в среде террагенных пермских пород любетьовского кристаллического щита, состоящего из сланцев и конгломератов, контактирующих с гранодиоритными порфирами и порфироидами нижней Перми. На территории месторождения было создано 18 штолен. Содержание меди в руде составляет от 40 до 10 %, в исключительных случаях – до 22 %, а содержание Ag – 70 г.т⁻¹. Bergfest (1951) также указывает на наличие в руде золота. Добыча полезных ископаемых проводилась главным образом в XV–XVIII веках. Эксплуатация прекратилась в середине 19-го века (Pavský et al., 1994). Из месторождения в течение 500 лет добыто около 25 тыс. т меди. Существующие ныне запасы меди оцениваются около 25000 т (Bergfest, 1951).

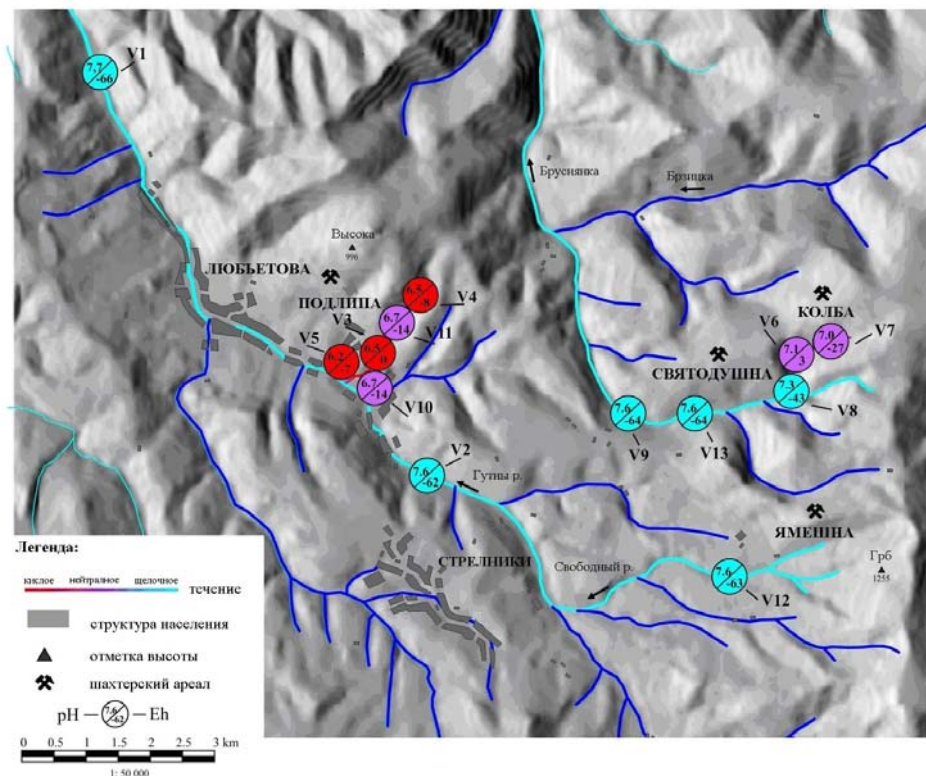
Процессы выветривания высокореактивных минералов в преимущественно кислой породной среде мобилизуют тяжелые металлы и многие другие элементы, и тем самым приводят к загрязнению компонентов природной среды. Снижение pH в техногенных отложениях отвальных массивов месторождения Любетьова является причиной высвобождения тяжелых металлов в подземные и поверхностные воды из твердой фазы, где они находятся в форме плохо растворимых минералов или в сорбционном комплексе (Andráš et al., 2007).

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отбор проб техногенных отложений, подземных и поверхностных вод на отвальных массивах месторождения Любетьова производился на протяжении 2006–2008 годов. На поверхности отвального массива было отобрано 35 проб. Навеска каждого образца составляла 3,0–3,5 кг. Образец представляет собой усреднение 6–10 однородных проб. Образцы техногенных отложений были исследованы на содержание тяжелых металлов и некоторых других элементов. Пробы на определение Ca, Mg, S, Cd, Co, Ni, As, Sb, Mn, U, Th расплавлялись с использованием смеси метрабората и тетрабората лития с последующим растворением в разбавленной азотной кислоте. Для определения Fe, Pb, Zn и Cu использовалось 0,5 г образца, который выщелачивался в подогретой царской водке. Для анализа отдельных элементов использовался метод ICP-MS в лаборатории ACME Analytical Laboratories Vancouver Ltd. Canada.

Пробы поверхностных и подземных вод (образцы V-1 и V-13) были отобраны в июне 2006 года после сезона дождей (отмечены индексом «а») и в сухой период – феврале 2007 года (отмечены индексом «б»). Пробы подземных вод были взяты из колодцев (č.d.-423, č.d.-470), образцы V-6 и V-7 представляют собой пробы воды, вытекающей из штолен. Образец LH-1 является пробой минеральной воды из источника Линхарт. Они были отобраны в июне 2006 г., феврале 2007 г. и мае 2008 г. (*рисунок*).

Следовый анализ был проведен для пробы воды объемом 1000 мл, стабилизированной добавлением 10 мл HNO_3 . Во время отбора „*in situ*“ измерялись температура, pH и Eh. Методом атомно-абсорбционной спектрометрии определялась концентрация Ca, Cu, Fe, As, Cd, Co, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn (методики атомизации пламенем – FAAS, электротермической атомизации – ETAAS и генерирования гидридов – HGAAS) в лаборатории Научно-исследовательского института водного хозяйства (Братислава). В ноябре 2007 года были отобраны пробы воды из источника Линхарт для определения α - и β -радиоактивности, а в июне 2008 г. – для определения радиоактивности (^{226}Ra и $^{234, 235, 238}\text{U}$).



Расположение участков отбора проб подземных и поверхностных вод

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований установлено, что загрязнение отложений токсичными элементами является очень неравномерным. Распределение микроэлементов отражает их первичную концентрацию в отдельных частях отвального массива и также геохимические закономерности, среди которых в первую очередь нужно упомянуть их миграционные способности. Причину повышенной концентрации U (mg.kg^{-1}) и Th (десятки mg.kg^{-1}) можно объяснить их присутствием в пермских породах, характеризующихся высоким содержанием радиоактивных элементов. pH водных вытяжек отложений колеблется в пределах от 4,2 до 7,9. Диапазон значений pH, определенных в KCl-содержащей вытяжке (mol.l^{-1}) изменяется в диапазоне 4,0–7,3.

Величины pH поверхностных вод (в том числе дренажных) в окрестностях Подлипа, как правило, находятся в пределах нейтрального значения (6,1 – 7,5), в то время как вода из окрестностей Колбы и Троицина характеризуется нейтральной или слабощелочной реакцией (7,0–7,7, за исключением одного случая – 6,4) (табл. 1). Установлено, что на pH воды всех проанализированных проб не влияли сезонные изменения.

Сравнительный анализ концентрации элементов в исследованных поверхностных водах и нормативных показателей, установленных приказом № 296/2005, показывает, что нормативы превышены только для меди (ПДК 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$) и мышьяка (ПДК 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$). Предельно-допустимая концентрация для сурьмы не установлена. Концентрация остальных элементов в сухой сезон, как правило, примерно на одну треть выше, чем в сезон дождей (табл. 1).

Андраш и др. (2008) обнаружили, что процесс цементации, происходящий в месторождении Шпанья долина, также протекает и в месторождении Любьетова, что может быть успешно использовано для создания Fe^0 -барьеров с целью извлечения тяжелых металлов (особенно Cu, As, Sb, Cd) из дренажных вод.

Таблица 1

Концентрация токсичных элементов в поверхностных водах

Образец	pH	Eh, mV	Mn	Zn	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	As
			$\mu\text{g.l}^{-1}$									
V-1b	7,7	-69	<1	40	0,08	2,3	40,4	390	6,9	5,3	2,10	7,05
V-1c	7,7	-66	13	<10	0,15	<1,0	7,5	215	<1,0	4,2	<1,00	<1,00
V-2a	7,6	-62	<1	30	0,07	1,9	30,4	270	4,3	3,2	2,00	6,02
V-3a	6,7	-12	<1	30	0,04	7,0	1 810,0	86	3,2	2,2	1,12	<1,00
V-3b	6,2	14	<1	40	0,05	9,6	2 060,2	101	4,9	2,8	1,88	3,41
V-3c	6,5	0	21	<10	<,05	7,6	1 980,0	45	8,5	2,8	2,35	1,14
V-4a	6,5	-6	<1	<10	0,04	1,1	2,2	26	4,1	4,2	0,74	<1,0
V-4b	7,5	-58	<1	<10	0,05	2,2	2,7	73	5,9	4,3	<1,00	<1,0
V-4c	6,5	-8	11	<10	<0,05	<1,0	5,1	94	1,2	<1,0	1,03	<1,0
V-5*	6,2	-7	4	30	0,07	6,6	8,1	160	8,1	1,0	2,00	1,08
V-5a	6,2	-11	<1	<10	0,06	5,5	6,0	170	6,0	4,8	1,66	2,79
V5b	6,1	-8	7	20	0,08	8,3	7,9	210	7,1	5,1	2,21	3,21
V-8a	7,7	-66	8	40	0,04	0,1	2,0	540	1,4	2,4	1,13	5,03
V-8b	7,3	-43	9	50	0,09	0,1	13,0	466	1,0	3,2	1,20	38,5
V-9a	7,6	-64	7	20	0,12	2,9	5,0	260	1,1	1,7	5,10	52,0
V-9a	7,7	-67	8	30	0,04	<1,0	8,0	250	1,1	1,5	4,98	48,4
V-10a	6,7	-14	<1	<10	0,06	3,1	22,2	263	2,1	4,2	1,72	<1,0
V-10b	6,2	14	<1	<10	0,06	8,1	1 850,0	274	5,6	3,6	1,57	1,21
V-11b	6,7	-14	<1	<10	0,13	<1,0	42,1	584	2,1	3,0	<1,00	1,69
V-11c	6,9	-21	<1	<10	0,11	<1,0	40,3	498	2,0	2,9	<1,00	1,42
V-12a	7,6	-63	<1	20	0,09	4,3	2,4	140	3,2	2,8	1,10	5,0
V-13a	7,6	-64	7	20	0,04	5,1	5,0	260	3,9	2,2	5,10	49,0

Пробы исследованных подземных вод (табл. 2) можно разделить на две группы: сырые и питьевые воды. К сырым водам относятся образцы T-1, LH-8 LH-9, V-6 и V-7, к питьевым водам – образцы из колодцев домов № 423 и 470 (отвальный массив в окрестностях Подлипа). Эта группа включает в себя также воды минерального источника Линхарт (образец LH-1). Первая группа образцов соответствует нормативам, утвержденным Постановлением Министерства охраны окружающей среды Словацкой республики № 636/2004, а вторая группа – Указом правительства Словацкой республики № 354/2006.

Сырая вода всех проб, за исключением мышьяка в образцах LH-8, LH-9, V-6 и V-7 (ПДК <0,05 mg.l^{-1}), соответствуют нормативам Постановления Министерства

охраны окружающей Словацкой республики № 636/2004, регламентирующим требования к качеству сырой воды, в том числе в водопроводах общего пользования.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что концентрация тяжелых металлов в пробах воды из колодцев домов № 423 и 470 не превышает нормативы, предусмотренные Указом правительства Словацкой республики № 354/2006 для питьевой воды. Наиболее контаминированной является минеральная вода из источника Линхарт. Установлено превышение предельно допустимых концентраций для марганца в 1,1 и кадмия в 25 раз соответственно, а также превышение нормативных значений содержания природных радионуклидов в минеральной воде (α -радиоактивность) в 6,5 (Указ № 528/2007).

Таблица 2

Концентрация токсичных элементов в подземных водах

Образец	pH	Eh, mV	Ca	Mg	Fe	Ni	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	As	Sb
			mg.l ⁻¹										
T-1	6,6	-4	16,5	7,7	11	–	<5	<10	22	<0,1	<1,1	<1	<1
T-1c	6,6	-10	–	–	17	1,2	<5	<10	1,3	<0,1	1,9	<1	<1
V-6a	6,4	+1	–	–	200	1,1	<1	<10	3	0,1	2,8	58,5	3,4
V-6d	7,1	+3	–	–	57	1,9	<1	<10	1,5	<0,1	3,8	37,9	3,3
V-7a	7,0	-27	–	–	120	0,6	<1	<10	2	0,1	1,8	61,5	3,4
V-7b	7,1	-29	–	–	8	3,8	<1	<10	0,9	0,1	2,8	38,5	4,4
LH-8	6,4	1	–	–	200	11	<5	<10	30	<0,2	<1	58	<1
LH-9	6,9	-27	–	–	120	6	<5	<10	20	<0,2	<1	61	<1
č.d. 423	6,7	-14	19,1	8,1	366	–	18	<10	3	<0,1	1,3	<1	<1
č.d. 423c	6,7	-13	–	–	210	1,5	8	<10	2,2	<0,1	<1	<1	<1
č.d. 470	6,9	-21	41,1	120	146	–	15	61,0	14	0,1	3,4	5	1,4
č.d. 470c	6,8	-22	–	–	120	<1	17	350	5,9	0,1	3,3	1,52	1,21
LH-1a	6,4	+4	–	–	380	5	20	<10	30	0,5	–	–	–
LH-1	6,5	-3	–	–	381	<1	22	<10	32	76	–	–	–
LH-1b	6,5	-2	–	0,1	226	<1	55	<10	181	2	<1	2,5	<1

ВЫВОДЫ

Установлено, что распределение тяжелых металлов в горных породах и рудных отвалных массивах Любетева – Подлипа (Центральная Словакия) является неравномерным и соответствует первичной концентрации металлов в техногенных отложениях, а также их миграционным свойствам.

Выявлено, что поверхностные воды загрязнены медью (ПДК, установленные Указом № 296/2005 превышены в сотни раз), а также мышьяком. Значения pH поверхностных и дренажных вод соответствуют нейтральной реакции (6,1–7,7), поэтому наличие кислой шахтной (дренажной) воды исключено.

Сырая вода также загрязнена мышьяком, а питьевая вода не соответствует нормативам Указа № 354/2006 для марганца и кадмия. Вода источника Линхарт превышает нормативные значения, установленные для содержания естественных радионуклидов в минеральной воде (Постановление № 528/2007).

Доказана способность дренажной воды осаждать медь в процессе цементации на поверхности железных объектов. Эта особенность может быть успешно использована для создания геохимического Fe⁰-барьера с целью снижения уровней загрязнения земель тяжелыми металлами.

Благодарности: исследования проведены при поддержке Министерства образования Словацкой Республики (грант 2-0065-11) и APVV (грант 0663-10).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Andráš, P., Jeleň, S., Križani, I., Matúšková, L.**, 2007: Možnosti využitia medonosnej vody z haldového poľa Podlipa. In: Geochémia 2007, Ďurža, O., Rapant, S. (Eds.), Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, 26-28.
- Andráš, P., Jeleň, S., Križani, I.**, 2008: Cementačný účinok drenážnej vody z haldového poľa Ľubietová-Podlipa. Mineralia Slovaca, 39, 4, 303-308.
- Bergfest, A.**, 1951: Baníctvo v Ľubietovej na medenú rudu. Banská Štiavnica: Manuskript–Ústredný banský archív pre Slovensko, rukopis, 89 p.
- Ilavský, J., Vozárová, A., Vozár, J.**, 1994: Ľubietová – štruktúrno-vyhľadávacie vrty LU-1, LU-2 a LU-3. Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 7 p.
- Koděra, M. et al.**, 1990 : Topografická mineralógia 2, Veda vydavateľstvo SAV, 195 p.
- Lintnerová, O., Majerčík, R.** 2005: Neutralizačný potenciál sulfidického odkaliska Lintich pri Banskej Štiavnici – metodika a predbežné hodnotenie. Mineralia Slovaca, 37, 4, 517-528.
- Nariadenie vlády SR** č. 296/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových a osobitných vôd.
- Nariadenie vlády SR** č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu.
- Sobek, A. A., Schuller, W. A., Freeman, J. R., Smith, R. M.**, 1978: Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Protection Technology, Cincinnati, OH, 203 p.
- Vyhláška MŽP SR** č. 636/2004 Z. z., ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu surovej vody a na sledovanie kvality vody vo verejných vodovodoch.
- Vyhláška MZ SR** č.528/2007 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách na obmedzenie ožiarenia z prírodného žiarenia.

Надійшла до редколегії 12.07.11