

**Пылевая эмиссия хрома из мест складирования
шлаков феррохромового производства:
на примере окрестностей пос. Красногорский,
Челябинская область**

Э. В. СОКОЛ, Е. Н. НИГМАТУЛИНА, Д. Ю. НОХРИН*

*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3
E-mail: sokol@uiggm.nsc.ru*

**Уральский филиал Всероссийского научно-исследовательского института
ветеринарной санитарии, гигиены и экологии РАСХН
454106, Челябинск, Свердловский тракт, 18-а*

АННОТАЦИЯ

Методом рентгенофлуоресцентного анализа на пучках синхротронного излучения (РФА СИ) изучено содержание хрома в грунтах, пыли и растениях из окрестностей карьера, используемого для складирования самораспадающихся феррохромовых шлаков Челябинского электрометаллургического комбината.

Ключевые слова: пос. Красногорск, разрез «Батуринский», хром, шлаки феррохромового производства, метод РФА СИ.

Хром относится к числу эссенциальных элементов – потребность человека в нем колеблется от 50 до 200 мкг/сут. Его основная биологическая роль – взаимодействие с инсулином в процессах углеводного обмена, участие в структуре и функционировании нуклеиновых кислот и щитовидной железы. Вместе с тем избыточное поступление хрома в организм нарушает процессы биологического окисления и угнетает иммунологическую реактивность организма. Хром способен аккумулироваться в тканях легких, печени, почках, селезенке, костях и костном мозге, проникать через плацентарный барьер, а также поступать в организм ребенка с грудным мо-

локом. Соединения Cr(VI) обладают мута- и канцерогенными свойствами; Cr(III) менее подвижен и токсичен [1–3].

Хром – типичный элемент магматических, прежде всего ультраосновных, пород. В зоне гипергенеза преобладают стабильные соединения Cr(III), выпадающие в осадок в слабокислых средах и не взаимодействующие с кислородом и водой. Соединения Cr(VI), наоборот, обладают высокой подвижностью, реакционной способностью и токсичностью. Органическое вещество стимулирует восстановление Cr(VI) в более устойчивую форму Cr(III). Обычно в почвах содержится от 10 до 65 мг/кг Cr. В естественных ландшафтах его максимальные концентрации (от 630 мг/кг до 125 г/кг) фиксируются в грунтах, развитых по породам хромитовых гипербазитовых массивов [4, 5].

Сокол Эллина Владимировна
Нигматулина Елена Николаевна
Нохрин Денис Юрьевич

Разброс содержаний хрома в растениях очень велик (0,006–18 мг/кг), при этом фитотоксичность проявляется при концентрации его подвижных форм свыше 0,5 мг/кг. Максимальные концентрации Cr в растениях характерны для геохимических аномалий, в том числе антропогенных. Фитомассой наиболее активно поглощается Cr(VI), поэтому насыщенность растений хромом всегда пропорциональна его концентрации в среде обитания [3]. Для кормовых растений и кормов животных ПДК хрома составляет 20 мг/кг [6–8].

Основными источниками антропогенного рассеивания хрома являются: добыча и переработка рудного сырья, металлургия, гальваническое, лакокрасочное и кожевенное производства, химическая индустрия [9]. Промышленная деятельность последнего столетия привела к масштабной и нарастающей во времени эмиссии хрома в окружающую среду и тем самым резко повысила его биодоступность. Добыча хромовых руд в мире составляет около 12 млн т в год, в том числе 108 000 т в России. Большинство эксплуатируемых месторождений хромитов СНГ сосредоточено в Северном Казахстане и на Урале (6,4 млн т, или 0,36 % мировых запасов руды).

К числу крупнейших уральских предприятий-производителей ферросплавов (включая феррохром и ферросиликохром) принадлежит Челябинский электрометаллургический комбинат (ЧЭМК). Основным фактором экологического риска от деятельности этого производства являются пылевые выбросы, сопровождающие переработку руд, их агломерацию, отгрузку и транспортировку самораспадающихся шлаков [1, 10]. Производство 1 т сплава сопровождается получением 1,1–2,5 т шлаков. Ежегодный объем их выпуска превышает 100 тыс. т. Шлакоотвал ЧЭМК объемом более 1 млн м³ расположен на территории комбината в черте г. Челябинска. В качестве второй площадки складирования феррохромового шлака выбран отработанный угольный карьер разреза “Батуринский”, расположенный в Увельском районе Челябинской обл. вблизи пос. Красногорский (рис. 1). Здесь планировалось складировать 9723,6 тыс. м³ феррохромового шлака, из расчета 262 тыс. м³ в год. Первый этап рекультивационных мероприятий – горнотех-

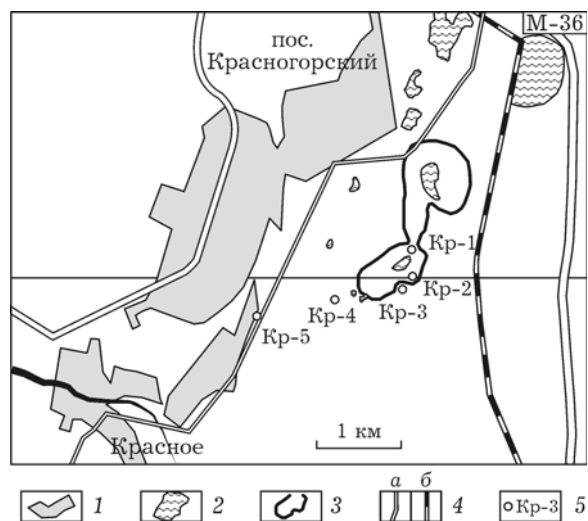


Рис. 1. Ситуационный план района пробоотбора.

1 – территории населенных пунктов; 2 – водоемы; 3 – граница карьера; 4 – дороги автомобильные (а), железные (б); 5 – точки отбора проб и их номера

нический – предусматривал бетонирование дна карьера и заполнение горной выработки шлаками. Для предотвращения эмиссии токсичных компонентов (прежде всего хрома) из места складирования предусматривалось регулярное послойное перекрытие шлаков глинистыми вскрышными породами (общий объем 181,46 тыс. м³). При этом расчетные оценки пылегазовой эмиссии (т/год) составили: шлаковая пыль (в целом) – 40,5; Al₂O₃ – 2,1; CaO – 12,5; MgO – 3,1; NO₂ – 0,12; H₃P – 0,52; SO₂ – 13,67; фториды газообразные (включая HF) – 0,13; HCN – 0,23. Пылевая эмиссия хрома в пересчете на Cr₂O₃ оценена в 1,3 т/год. Второй этап – биологический – должен был включать мероприятия по восстановлению почвы. Предполагались систематический мониторинг скорости подъема подземных вод и контроль их химического состава. Гарантировалось, что концентрация хрома в почве за 30 лет накопления составит 3,24 мг/кг. Складирование феррохромовых шлаков в карьере разреза “Батуринский” начато в ноябре 2002 г. Летом 2004 г. в рамках проекта экологического мониторинга промышленных территорий Южного Урала этот район обследован группой новосибирских ученых. Поскольку известно, что основное негативное влияние оказывает ветровой разнос самораспадающихся феррохромовых шлаков [11], цель работы – оценка интенсивнос-

ти пылевой эмиссии хрома из мест складирования.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследование базируется на результатах определения микроэлементного состава 45 проб грунтов, пылевых смывов с листьев растений и самих растений. Отбор проб осуществлялся по трансекте, идущей от чаши карьера № 7 до пос. Красногорского (см. рис. 1). Контрольные пробы взяты в пределах ненарушенных ландшафтов сходного геологического строения: в районе поселков Кичигино, Михири и в долине р. Сухорыш. Для однозначного решения вопроса об отсутствии связи эмиссии хрома с угледобычей аналогичное опробование проведено и на территориях сосредоточения угледобывающих предприятий (города Копейск и Еманжелинск). Содержание хрома определено в растениях следующих видов: тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium* L.), ковыль перистый (*Stipa pennata* L.), тимофеевка луговая (*Phleum pratense* L.), клевер красный (*Trifolium pratense* L.), кострец безостый (*Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub), горошек мышиный (*Vicia cracca* L.), лопух большой (*Arctium lappa* L.) и ряска обыкновенная (*Lemna minor* L.). Корни растений удаляли непосредственно в момент отбора пробы, а надземную часть анализировали после предварительной промывки, сушки и озоления.

Микроэлементный состав неорганических и органических сублимированных и твердых материалов определен методом рентгенофлуоресцентного анализа на пучках синхротронного излучения (РФА СИ) [12]. Работы проводили на экспериментальной станции (РФА) Сибирского центра синхротронного излучения, ИЯФ СО РАН, Новосибирск; аналитики: канд. геол.-мин. наук А. В. Дарьин и Н. В. Максимова. 30-миллиграммовые навески усредненных порошковых проб прессовали в таблетки диаметром 5 мм. Магнитное поле в точке излучения составило 1,7 Т, энергия электронов в накопителе – 2 ГэВ, ток в электронном пучке – 50–120 мА, время жизни пучка – 6 ч. Набор, энергетическая калибровка и запись спектров РФА осуществляли с помощью программы Oxford

WIN-MCA. Первичная обработка спектров проводилась программой AXIL. Для количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo (K-серии) использовалась энергия 22 кэВ; для определения Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La и Ce (L-серии) – энергия 42 кэВ. Предел обнаружения хрома в неорганических материалах данным методом анализа составляет 5 мг/кг сухого вещества, в озоленных пробах органических субстанций – 20 мг/кг сухого вещества. Прочие характеристики метода РФА СИ приведены в работе [13].

В ходе статистического анализа данных по содержанию элементов в растениях использовали нелинейный анализ главных компонент методом САТРСА [14]. При этом значения концентраций обрабатывали как количественные признаки с переходом к рангам, а метки “Вид” и “Локалитет” – как номинальные категории. Определение оптимального числа компонент проводилось по методу Кэттелла, а для упрощения полученного решения применялось вращение “варимакс” с нормализацией Кайзера [15]. Расчеты и графические построения выполнены в статистических пакетах KyPlot (v. 2.0 beta 15) и SPSS for Windows (v. 10.0.7, SPSS Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика шлаков феррохромового производства. Шлак, образующийся при выплавке феррохрома с добавлением флюса, является ультраосновным ($\text{SiO}_2 = 23\text{--}28$ мас. %), высокоосновным (CaO до 56 мас. %), отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,8\text{--}2,3$. Дополнительные компоненты – MgO , Al_2O_3 , а также Cr_2O_3 , концентрация которого до процедуры сепарации может достигать 6 мас. % (табл. 1). Главной минеральной фазой в его составе является $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$. После выплавки металла шлак разливается в ковши, где остывает 2 сут. Затем он переваливается на решетки, где разлагается, рассыпается и попадает в бункеры. Здесь шлак проходит операции магнитной и воздушной сепарации для выделения частиц металлического Cr. Далее в течение 38–40 дней он выдерживается на заводской площадке для дегазации и выделе-

Химический состав шлаков феррохромового производства

Элемент	Содержание, мас. %				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	23,5	24–27	26,60	28,20	28,45
Al ₂ O ₃	5,11	5–8	5,60	5,40	3,55
Cr ₂ O ₃	5,80	3–7	4,37	2,55	1,39
CrO	–	–	2,69	2,48	1,98
Fe ₂ O ₃	–	0,8–0,9	–	–	–
FeO	–	1–2	1,67	0,80	0,25
MgO	12,1	8–12	11,00	11,25	0,80
CaO	51,2	50–56	45,05	50,00	50,52
CaO/SiO ₂	2,18	1,85–2,33	1,84	1,77	1,76

П р и м е ч а н и е. 1 – шлак феррохромовый самораспадающийся ТУ 14-5-295-99 производства ЧЭМК; 2 – шлак феррохромовый самораспадающийся, ЧЭМК [16]; 3–5 – закаленные шлаки феррохромового производства [4].

ния основного количества HF, HCN, H₃P и SO₂.

Складирующийся в отвалы шлак феррохромовый самораспадающийся представляет собой дисперсный порошок с удельной поверхностью 200 м²/кг и классифицируется как вещество 3-го класса токсичности [4]. Состав шлака ЧЭМК регламентируется ТУ 14-5-295-99. Содержание Cr₂O₃ в шлаках из отвала в карьере разреза “Батуринский” составляет 1,05 мас. % (табл. 2). Концентрации прочих тяжелых, редких и рассеянных элементов сопоставимы с их содержаниями в естественных горных породах.

Общая характеристика района и условий складирования шлаков. Отработанный карьер № 7 разреза “Батуринский” располагается в 25 км южнее г. Еманжелинска, на расстоянии 650–1100 м от жилых домов пос. Красногорский. Площадь горной выработки 27,592 га, глубина – 78 м. Углевмещающие породы представлены трещиноватыми аргиллитами и алевролитами. На западном откосе имеются выходы бурого угля. Южный борт карьера дренирует ручей. В 2004 г. в пределах шлакового поля существовал мелкий техногенный водоем. В смежном карьере располагается техногенное озеро, имеющее глубину 28 м, площадь 1,734 га и объем воды 76 800 м³ (рис. 2, А). Формально карьеры расположены вне водоохраных зон, в действительности же они входят в водозаборную площадь рек Увелька и Сухарыш (бассейн

р. Урал). В 15 км северо-восточнее карьеров расположено Сухарышское месторождение подземных вод.

Отгрузка шлаков из вагонов производится на верхнюю кромку борта карьера. Рукава, по которым должна вестись их транспортировка на дно отвала, отсутствуют. Пылеподавление не осуществляется. Выравнивание шлака и его спуск в чашу карьера осуществляются с помощью бульдозеров (рис. 2, Б). Складирование шлаков идет непосредственно на дно карьера без предусмотренных проектом слоев засыпки глинистыми породами. Бетонирование дна и нижнего уровня стенок карьера не произведено.

Природный геохимический фон в зоне влияния шлакового отвала. Локализация шлакоотвала в угольном карьере заставляет рассмотреть геохимическую специфику углевмещающих горных пород. Бурые угли Челябинского бассейна не являются концентраторами тяжелых, редких и рассеянных элементов и выделяются только высоким содержанием Ti (до 0,3 мас. %). Порог токсичности превышен по V (до 300 мг/кг). Концентрации хрома в этих углях варьируют от 20 до 80 мг/кг при величине кларка Cr в бурых углях (12 ± 2,0) мг/кг. При сжигании углей все микроэлементы концентрируются в зольном остатке, но их количества не могут рассматриваться ни как аномальные, ни как представляющие промышленный интерес [17].

Микроэлементный состав самораспадающегося шлака феррохромового производства, грунтов, минеральных выцветов и пылеватых фракций из района пос. Красногорский, мг/кг

Элемент	Шлак												
	Грунты					Выцветы							
	Смывы с растений												
	1	2	3	4	5	Номер пробы						10	11
						6	7	8	9	9	10	10	11
D*, м	0	110	110	200	660	1400	1400	1400	100	2000	2000	2000	2000
Ti	360	2997	3052	5889	3619	3311	3616	2693	1661	958	1385	1385	1385
V	<50	54	<50	200	60	90	84	73	58	65	96	96	96
Cr	10 469	2773	906	72	35	54	46	142	235	77	35	35	35
Mn	497	768	695	719	394	488	555	423	445	138	136	136	136
Fe	2480	50 242	48 878	62 077	27 710	31 231	34 675	25 584	18 056	6261	7252	7252	7252
Ni	78	31	55	216	63	122	119	106	52	28	74	74	74
Cu	12	71	55	83	49	40	47	30	31	35	79	79	79
Zn	53	133	130	289	174	120	292	98	96	479	803	803	803
Ga	3	14	15	17	11	16	8	9	11	<2	<2	<2	<2
As	<2	15	12	28	13	22	5	6	20	<5	8	8	8
Se	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	20	<2	<2	<2	<2
Br	<1	4	2	3	16	13	10	18	28	11	2	2	2
Rb	<1	12	10	59	48	73	61	60	24	9	4	4	4
Sr	239	302	203	247	101	178	195	252	228	25	21	21	21
Y	3	29	28	26	15	22	19	22	13	<2	<2	<2	<2
Zr	37	93	97	167	122	135	106	164	67	8	9	9	9
Nb	<2	2	2	7	5	10	8	10	5	<2	<2	<2	<2
Mo	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	<1	<1	<1
Sn	<1	1	1	3	1	3	2	2	1	<1	3	3	3
I	<1	2	1	1	5	10	7	8	<1	<1	<1	<1	<1
Ba	22	440	166	510	245	443	346	412	212	12	47	47	47
La	<5	8	11	21	15	23	17	26	14	<5	<5	<5	<5
Ce	<5	22	23	44	24	50	42	56	24	<5	<5	<5	<5

Примечание: *D – расстояние от шлакового поля. Содержание, мг/кг: Ag, Cd, Sb, Te < 1; Cs < 2; Th, U < 5.

1 – шлак феррохромовый (тн. Кр-2); 2 – валовая проба грунта (тн. Кр-1); 3 – глинистая фракция грунта (тн. Кр-1); 4 – техногенные грунты террикона ш. «Кулярская-1-2» (тн. Кр-3); 5 – грунт (тн. Кр-4); 6 – чернозем (10 см от поверхности) (тн. Кр-5); 7 – суглинок из-под черноземного слоя (0,5 м от поверхности) (тн. Кр-5); 8 – суглинок (верхний слой) (тн. Кр-5); 9 – выцветы на поверхности отвальных пород (тн. Кр-2); 10, 11 – пыль с лопуха (тн. Кр-5А).

Характеристика точек наблюдения: Кр-1 – техногенный водоем в карьере; Кр-2 – шлакоотвал; Кр-3 – отвал ш. «Кулярская-1-2»; Кр-4 – поле, расположенное между карьером и пос. Красногорский; Кр-5 и Кр-5А – окраина пос. Красногорский.



Рис. 2. Панорама карьера разреза “Батуринский” – места складирования самораспадающихся феррохромовых шлаков ЧЭМК. Окрестности пос. Красногорский, Челябинская обл., июль 2004 г.

А – техногенное озеро в карьере, смежном с местом складирования шлаков; стрелка указывает на линию наземной транспортировки феррохромовых шлаков; Б – шлаковое поле в карьере; стрелка указывает на зону истечения грунтовых вод

В табл. 3 обобщены геохимические характеристики естественных грунтов и почв районов сравнения с ненарушенными ландшафтами (поселки Михири, Кичигино), районов интенсивной угледобычи (г. Копейск), а также техноземов – новообразованных грунтов, возникших по различным типам отвальных пород угольных терриконов. Содержание хрома в подзолистых почвах ненарушенных территорий составляет 37–53 мг/кг и может быть отождествлено с фоновым содержанием Cr в окрестностях разреза “Батуринский”. Данные концентрации являются заурядными и не превышают гигиенических нормативов [3, 7]. В окрестностях г. Копейска концентрация хрома в почвах незначительно повышена и составляет $(74 \pm 4,1)$ мг/кг. В техноземах она несколько выше: $(88 \pm 16,6)$,

$(112 \pm 11,0)$ и $(113 \pm 9,9)$ мг/кг. Таким образом, углевмещающие породы Челябинского бассейна следует исключить из числа источников хромовой эмиссии.

На территории Челябинской области существуют многочисленные хромовые аномалии различной природы. Повышенные концентрации хрома в естественных кормах обнаружены ветеринарами в Ашинском, Катав-Ивановском, Усть-Катавском, Саткинском, Нязепетровском, Агаповском и Верхнеуфалейском районах, где широко распространены хромитоносные гипербазиты. Выбросы металлургических комбинатов (ЧЭМК, Магнитогорского, Златоустовского, Ашинского), а также применение феррохромовых шлаков для раскисления почв привели к росту концентраций Cr в окрестностях вышеуказанных городов, а также в ряде хозяйств Каслинского, Сосновского, Красноармейского районов. Однако Увельский район и пос. Красногорский ранее не входили в число территорий, не благополучных по хромовым микроэлементам [18]. Таким образом, естественный геохимический фон окрестностей карьера разреза “Батуринский” следует признать спокойным. Даже с учетом угледобычи, прекращенной 15 лет назад, фоновые концентрации хрома в почвах не должны здесь превышать 40–115 мг/кг.

Хром в грунтах и растениях в зоне влияния шлакового отвала. Содержание Cr в самораспадающихся шлаках ЧЭМК, взятых из шлакоотвала в карьере разреза “Батуринский”, составляет 10 468 мг/кг (или 1,05 мас. %) (тн. КР-2). Концентрации прочих проанализированных микроэлементов не превышают содержаний в грунтах территорий сравнения (см. табл. 2, 3). В выцветах водорастворимых минеральных солей, возникших на поверхности отвальных пород в зоне просачивания вод, концентрация хрома составляет 235 мг/кг. При этом в растущем здесь ковыле обнаружено ураганное содержание Cr – 1000 мг/кг (табл. 4).

В приповерхностном слое грунта с берега техногенного озера, расположенного в 110 м от кромки шлакового поля (тн. КР-1), содержание Cr также аномально высоко – 2773 мг/кг. В отмытой из него глинистой фракции обнаружено 906 мг/кг хрома. В озо-

Микроэлементный состав грунтов и почв с территорий сравнения, мг/кг

Элемент	Копейск						Михири		Кичигино	
	Грунты, возникшие по породам красного горельника (n = 37)		Грунты, возникшие по родам желтого и розового горельника (n = 42)		Грунты, возникшие по неизменным углеводородным породам (n = 13)		Подзолистые почвы предельной территории (n = 54)		Верхний слой подзолистой почвы (n = 2)	
	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD		
Ti	5618	1357	5606	962	6223	1162	4388	1257	3903	5460
V	341	164	310	117	427	161	169	42	142	93
Cr	113	60	112	71	88	60	74	30	37	53
Mn	1099	685	920	300	1075	484	479	221	651	491
Fe	84 468	31 336	74 746	15 200	89 713	24 376	43 127	141 70	42 916	25 256
Ni	100	41	89	52	84	39	108	37	43	163
Cu	94	31	92	36	118	34	75	21	37	68
Zn	333	164	259	65	380	249	209	72	175	168
Ga	17	6	17	5	18	4	18	4	16	14
As	55	19	54	20	56	12	30	14	17	8
Se	3	3	3	4	2	0	<2	<2	<2	<2
Br	47	43	48	59	29	23	36	35	12	4
Rb	79	12	79	12	75	17	65	11	89	50
Sr	231	43	238	38	226	47	377	217	237	171
Y	32	7	31	6	31	8	24	6	29	27
Zr	157	36	158	29	160	48	147	34	176	147
Nb	10	2	11	3	11	4	12	3	9	9
Mo	2	2	2	1	2	1	2	1	1	<1
Sn	7	8	7	10	4	2	3	2	2	2
I	3	2	4	4	2	1	5	4	5	3
Ba	484	156	468	100	505	172	424	115	602	374
La	26	6	27	7	27	9	24	7	51	16
Ce	51	11	51	14	52	17	43	11	123	40

П р и м е ч а н и е. Содержание, мг/кг: Ag, Cd, Sb, Te < 1; Cs < 2; Th, U < 5. n – число проб, \bar{x} – среднее, SD – стандартное отклонение.

Элементный состав высших растений из окрестностей пос. Красногорский и районов сравнения, мг/кг абс. сух. вец-ва

Элемент	Тысячелетник обыкновенный			Ковыль перистый			Локалитет и количество проб			Клевер красный		Кострец безостый	
	Красногор-ский, 4	Сравне-ние*, 3 по 1	Красногор-ский, 3	Сравне-ния, 1	Красногор-ский, 1	Сравне-ния, 3 по 1	Красногор-ский, 1	Сравне-ния, 1	Красногор-ский, 1	Сравне-ния, 1	Красногор-ский, 1	Сравне-ния, 2 по 3	
Ti	515	287	756	497	270	278	<250	-	<250	-	<250	-	
		490		-		416		-		-	250	250	
V	<50	287		-		<250		902		902	183	183	
		<50	~18**	<50	<50	<50	<50	-	<50	-	<50	-	
		<50		-		<50		-		-	<50	<50	
Cr	~136	55	430	<20	436	<20	974	-		-	121	-	
		<20		-		<20		-		-	<20	<20	
		<20		-		<20		<20		<20	<20	<20	
Mn	218	89	261	102	301	278	179	-		-	438	-	
		290		-		327		-		-	416	416	
		139		-		514		239		239	298	298	
Fe	3974	456	1754	2904	1839	1244	1075	-		-	1723	-	
		1152		-		1120		-		-	1000	1000	
		870		-		1174		630		630	759	759	
Ni	61	<20	~19	43	27	103	37	-		-	39	-	
		42		-		106		-		-	52	52	
		91		-		144		48		48	70	70	
Cu	92	36	57	44	43	47	95	-		-	48	-	
		77		-		45		-		-	82	82	
		59		-		43		67		67	62	62	
Zn	334	307	300	354	637	2468	139	-		-	589	-	
		356		-		335		-		-	766	766	
		193		-		883		276		276	1769	1769	
Ga	3,8	<2	~2,7	3	2	5	3	-		-	<2	-	
		6		-		5		-		-	6	6	
		4		-		4		4		4	4	4	

As	11	7	12	5	<2	<2	2	-	<2	-
	10	10		-	5			-	5	5
	6	6		-	<2			6	<2	<2
Br	406	106	176	17	26		91	-	117	-
		255		-				-		51
		28		-				18		21
Rb	127	19	35	14	21		55	-	125	-
		619		-				-		163
		104		-				54		93
Sr	760	126	367	175	131		971	-	119	-
		426		-				-		270
		245		-				599		89
Y	4,3	<2	<2	<2	<2		<2	-	<2	-
		7		-				-		2
		<2		-				<2		3
Zr	25	3	6	11	7		10	-	4	-
		5		-				-		3
		6		-				7		<2
Mo	2,5	23	3	1	2		53	-	1	-
		1		-				-		2
		1		-				7		1
	<1	<1	<1	<1	5		<1	-	5	-
Cd		<1		-				-		<1
		<1		-				<1		12
		<1		-				<1		<1
Sn	2	<1	<1	<1	<1		<1	-	<1	-
		1		-				-		<1
		<1		-				<1		<1
I	~1,3	<1	<1	<1	1		<1	-	<1	-
		<1		-				-		<1
		<1		-				1		<1
Ba	144	124	173	114	175		95	-	29	-
		273		-				-		78
		123		-				551		38

П р и м е ч а н и е. *Здесь и далее порядок следования локалитетов сравнения сверху вниз: г. Еманжелинск, пос. Михирь, пос. Кичигино. ** нижняя граница оценки среднего (при усреднении пробы с содержанием элемента менее предела обнаружения учитывались как нули).

ленных пробах наземных растений из данной точки наблюдения содержания Cr резко повышены и составляют, мг/кг: ковыль – 260, тимopheевка – 436, клевер – 974. Для тестовых площадок (поселки Кичигино и Михири) концентрации Cr в клевере и тимopheевке ниже предела обнаружения метода РФА СИ – 20 мг/кг (см. табл. 4). Содержание Cr в ряске из техногенного озера составляет 330, из р. Сухорыш < 20 мг/кг. Следует подчеркнуть, что в озоленных пробах тысячелистника, ковыля и тимopheевки из нарушенного угледобычей ландшафта вблизи г. Еманжелинска содержания Cr также ниже 20 мг/кг. В раковинах улиток, обитающих в техногенном озере, хром зафиксирован в количестве 42; 108 и 281 мг/кг. В озоленных пробах рачков из р. Сухорыш его содержание составляет 27 мг/кг.

Точка наблюдения Кр-4 расположена на равнине между пос. Красногорский и чашей карьера, в 660 м от его восточного борта. Содержание Cr в суглинке, взятом с глубины 10 см, составило 35 мг/кг. Вместе с тем концентрация Cr (мг/кг) в костреце безостом (120) и вике мышинной (303), а также в тысячелистнике (228; 255) в 5–11 раз превышают фоновые.

На восточной окраине пос. Красногорский опробован почвенный разрез (тн. Кр-5). Определено, что в приповерхностном слое чернозема (глубина 0,5–1 см) концентрация хрома достоверно повышена и составляет 142 мг/кг. В черноземном слое (на глубине 10 см) и в суглинке (на глубине 0,5 м) содержание хрома существенно ниже – 54 и 45 мг/кг соответственно. Содержание хрома в растениях из этой же точки отвечает норме или незначительно повышено: ковыль – 30 мг/кг; тысячелистник – 60 и < 20 мг/кг.

В жилом секторе пос. Красногорский (Кр-5А) взяты пробы листьев лопуха. Концентрация Cr в пыли, смытой с них, оказалась 77 и 35 мг/кг, что близко к естественному фону для данной территории. Содержание Cr в озоленных пробах самих растений также отвечает норме (< 20 и 27 мг/кг).

Таким образом, в зоне, удаленной на 660 м от чаши карьера, зафиксирован резкий рост содержания хрома в растениях. В пос. Красногорский повышенные концентрации хрома (до 60 мг/кг) обнаружены в от-

дельных пробах тысячелистника. Вблизи карьера и внутри него содержание хрома как в кормовых культурах, так и в дикорастущих видах достигает ураганных величин, что свидетельствует о выщелачивании части хрома из шлаков, его присутствию в биодоступных формах и активной аккумуляции растениями.

Резонно сопоставить содержания хрома в биогенных компонентах природной среды в окрестностях пос. Красногорский и детально изученной Чусовской агломерации (Пермский край), где расположено Сарановское месторождение хромитовых руд и наиболее интенсивно проявлено антропогенное рассеивание хрома, обусловленное деятельностью Чусовского металлургического завода [8]. В почвах таежных ландшафтов, испытывающих техногенную нагрузку, содержание хрома составляет 92,4, в растительности – 0,5 мг/кг. В целом для экосистемы Горнозаводского района Пермского края эти показатели возрастают до 188,0 и 1,5 мг/кг соответственно, а в Чусовском районе они максимальные – 342,9 и 7,1 мг/кг. Сравнение этих величин с данными табл. 2 показывает, что в верхнем почвенном горизонте на окраине пос. Красногорского (1400 м от шлакового поля) содержание хрома достигает 40 % от показателей Чусовского района, а концентрация хрома в растениях из окрестностей пос. Красногорского – в десятки раз превышает значения таковых для Пермского края. Основной причиной избыточного поглощения хрома фитомассой представляется не столько его высокое валовое содержание в почве, сколько формы локализации. В Чусовском районе основной вклад в хромовую эмиссию дают химически инертные природные минералы – шромшпинелиды. В окрестностях пос. Красногорского вся хромовая нагрузка связана с техногенными продуктами, которые радикально отличаются от природных соединений повышенной физической и химической активностью. Они характеризуются высокой дисперсностью и узким диапазоном устойчивости определенных групп соединений, вследствие чего подвержены интенсивным экзогенным преобразованиям [19, 20]. В этих условиях поглощение растениями микроэлементов из техногенных продуктов происходит опережающими темпами, а итоговые

их концентрации нередко превышают порог фитотоксичности.

Особенности микроэлементного состава растений в зоне влияния отвала. Для выявления наиболее общих закономерностей содержания элементов в растениях исходные данные для табл. 4 обработаны в ходе варианта анализа главных компонент, позволяющего анализировать одновременно количественные и качественные признаки. Выделенные три обобщающие переменные объясняли 63,4 % общей дисперсии; нагрузки показателей на эти компоненты приведены в табл. 5.

Первая компонента отражала особенности содержания более чем половины изученных элементов в растениях из разных локалитетов. Как видно из рис. 3, элементы этой группы в наибольших количествах присутствовали в тысячелистнике из окрестностей г. Красногорска, а в наименьших – в растениях г. Еманжелинска и пос. Кичигино. От клевера и злаков, имеющих глубоко проникающую в почву корневую систему, тысячелистник отличается ползучим корневищем, расположенным почти горизонтально в верхнем слое почвы. Поэтому первую компоненту можно интерпретировать как биологически доступные элементы верхнего слоя почвы. Во второй компоненте проявились видовые различия в содержании ряда металлов. Данные табл. 5 и рис. 3 указывают на особое положение тимopheевки и костра, отличавшихся от других растений высокими концентрациями цинка, кадмия и марганца.

Наиболее интересна третья компонента, поскольку именно в нее с высокой нагрузкой вошел хром. Как и первая, она отражала микроэлементные особенности локалитетов, однако в данном случае различия затрагивали меньшее число элементов, а наиболее сильные нагрузки были как положительными, так и отрицательными. В одну группу элементов вошли V, Mn, Ni, Zn, Ga, Rb, Y, в другую – Cr. Как видно из табл. 4, при повышенном содержании в растениях хрома концентрация элементов первой группы была снижена. Такое действие хрома на растения известно и связано с нарушением минерального питания. В обзорной работе [3] приводятся результаты многочисленных исследова-

Т а б л и ц а 5

Результаты нелинейного компонентного анализа данных по содержанию элементов в растениях из окрестностей пос. Красногорский и районов сравнения

Показатель	Главные компоненты		
	1	2	3
Виды	-0,180	-0,880	-0,230
Локалитеты	-0,533	-0,151	-0,709
Элементы:			
Ti	0,314	0,718	-0,173
V	-0,227	0,433	-0,321
Cr	0,150	-0,002	0,853
Mn	0,042	-0,624	-0,379
Fe	0,752	-0,006	0,086
Ni	0,116	-0,307	-0,764
Cu	0,706	0,232	-0,051
Zn	-0,127	-0,733	-0,329
Ga	0,215	0,038	-0,792
As	0,351	0,740	-0,068
Br	0,738	0,160	0,044
Rb	0,440	-0,383	-0,512
Sr	0,591	0,674	0,037
Y	0,754	-0,129	-0,400
Zr	0,739	0,412	0,284
Mo	-0,102	0,499	0,052
Cd	-0,184	-0,668	-0,204
Sn	0,928	0,071	-0,091
I	0,604	0,313	0,020
Ba	0,318	0,665	-0,031
Собственное число	5,329	5,178	3,454
Доля объясняемой дисперсии, %	24,2	23,5	15,7

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом выделены нагрузки более 0,3.

ний, указывающих на способность хрома при концентрациях в растении более 0,5 мг/кг сухой массы вызывать нарушение транспорта азота, фосфора, а также Mn, Zn, K, Mg, Fe, S и других элементов. Хром для растений не является эссенциальным элементом, и поэтому они, по всей видимости, не обладают специальными системами его транспорта. В таком случае наиболее вероятными механизмами действия хрома являются конкурентное вытеснение ряда элементов и общее угнетение растений в результате нарушения

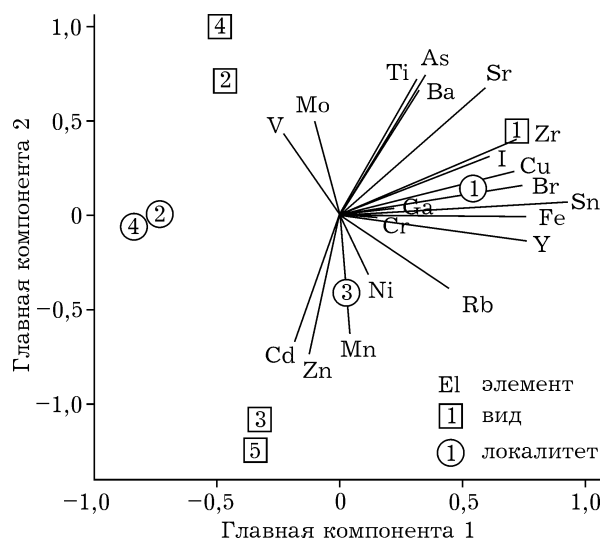


Рис. 3. Элементы, виды растений и районы исследования в пространстве двух первых компонент. Виды: 1 – тысячелистник обыкновенный, 2 – ковыль перистый, 3 – тимopheевка луговая, 4 – клевер красный, 5 – кострец безостый. Локалитеты: 1 – окрестности пос. Красногорский, 2 – г. Еманжелинск, 3 – пос. Михири, 4 – пос. Кичигино

роста и развития корневой системы [3]. Таким образом, третья компонента отражает нарушение минерального питания растений под воздействием хрома. Значения этой компоненты, рассчитанные для поселков Красногорского, Михири, Кичигино и г. Еманжелинска, составили $(0,63 \pm 0,282)$, $(-1,13 \pm 0,090)$, $(-0,80 \pm 0,070)$ и $(0,08 \pm 0,456)$ усл. ед. соответственно. Следовательно, нарушение минерального питания растений проявилось именно в окрестностях пос. Красногорского.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволяют утверждать, что спустя 1,5 года после начала складирования шлаков в карьере разреза “Батури́нский” зафиксировано распространение хромсодержащей пыли от чаши карьера в направлении пос. Красногорский. К июлю 2004 г. пылевая эмиссия еще не достигла поселка. Максимальные концентрации хрома зафиксированы в непосредственной близости от карьера – в 200-метровой зоне. Вместе с тем на расстоянии 1400 м от карьера содержание хрома в верхнем слое почвы превышало таковое в подстилающих горизонтах в

2–3 раза. Главной причиной хромовой эмиссии является складирование феррохромовых шлаков с грубым нарушением технологических норм. Соблюдение мер, заложенных в проекте рекультивации данной территории (транспортировка пыли по рукавам и создание регулярных экранов из глинистых пород), способно радикально улучшить ситуацию и свести пылевую эмиссию хрома к минимуму.

Близость карьера к населенным пунктам и сельскохозяйственным угодьям создает риски, которые должны быть оценены. Кроме того, природные особенности Увельского района (наличие редких видов растений и насекомых, пещер, особый микроклимат и гидрологический режим) позволяют создать здесь природный парк или ландшафтный заказник [21]. Поэтому вопрос о соответствии карьера разреза “Батури́нский” требованиям, предъявляемым к территориям складирования промышленных отходов, стоит весьма остро. Согласно общепринятым требованиям безопасного захоронения отходов горнорудной промышленности, долговременные хранилища должны располагаться в однородной толще горных пород, имеющих низкую проницаемость [22]. Карьер разреза “Батури́нский” не отвечает этим требованиям, о чем с очевидностью свидетельствует наличие в его пределах нескольких техногенных водоемов и точек истечения грунтовых вод. Реальная гидрогеологическая обстановка и в дальнейшем будет способствовать распространению компонентов, выщелоченных из шлаков. Дать заключение о динамике этого процесса без специальных исследований не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1977. Т. III.
2. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991.
3. Shanker K., Cervantes C., Loza-Tavera H., Environ S. Chromium toxicity in plants // International. 2005. Vol. 31. P. 739–753.
4. Гасик М. И., Лякишев Н. П., Емлин Б. И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.
5. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. М.: Экология, 1995.

6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.
7. Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001.
8. Ворончихина Е. А., Ларионова Е. А. Основы ландшафтной хемозологии. Пермь: Перм. ун-т, 2002.
9. Лозановская И. Н. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 1998.
10. ССБТ ГОСТ 12.1005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.
11. Касьяненко А. А. Контроль качества окружающей среды. М.: РУДН, 1992.
12. Барышев В. Б., Колмогоров Ю. П., Кулипанов Г. Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 41, № 3. С. 389–401.
13. Сокол Э. В., Нигматулина Е. Н., Максимова Н. В., Чиглинцев А. Ю., Нохрин Д. Ю. Микроэлементный состав нефролитов как маркер воздействия окружающей среды на человека // Геоэкология. 2007. № 2. С. 151–163.
14. Gifi A. Nonlinear multivariate analysis. N. Y.: John Wiley & Sons, 1990.
15. Ким Дж.-О., Мюллер Ч. У., Клекка У. Р. Факторный, дискриминантный и кластерный анализ. М.: Финансы и статистика, 1989.
16. Фара С. И. Разработка составов для восстановления герметичности заколонного пространства при капитальном ремонте скважин: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Уфа, 2003.
17. Сокол Э. В., Максимова Н. В., Нигматулина Е. Н., Френкель А. Э. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2001.
18. Грибовский Г. П., Рабинович М. И. Ветеринарно-токсикологическая оценка аномального содержания тяжелых металлов в природно-техногенных провинциях Южного Урала. Троицк: Изд-во УГИВМ, 1998.
19. Хорошавин Л. Б., Перепелицын В. А., Кочкин Д. К. Проблемы техногенного сырья // Огнеупоры и техническая керамика. 1998. № 10. С. 15–18.
20. Сокол Э. В., Максимова Н. В., Нигматулина Е. Н., Шарьгин В. В., Калугин В. М. Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
21. Лагунов А. В., Вейсберг Е. И., Захаров В. Д., Куликов П. В., Чичков Б. М. Степи и лесостепи Зауралья: материалы и исследования. Челябинск: Крокус, 2006. С. 97–131.
22. Дашко Р. Э. Инженерно-геологическая и геоэкологическая оценка нижнекембрийских синих глин как среды размещения радиоактивных отходов // Геоэкология. 2006. № 3. С. 235–241.

Dust Emission of Chromium from the Storage Areas of Slag from Ferrochromium Production for the Territory Near Krasnogorsky Village of the Chelyabinsk Region as an Example

E. V. SOKOL, E. N. NIGMATULINA, D. Yu. NOKHRIN*

*United Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy SB RAS
630090, Novosibirsk, Koptuyug ave., 3
E-mail: sokol@uiggm.nsc.ru*

**Ural Affiliation of the All-Russian Research Institute
of Veterinary Sanitary, Hygiene and Ecology RAAS
454106, Chelyabinsk, Sverdlovsky Trakt, 18-a*

Chromium content of ground, dust and plants from the region near the open pit used to store self-decaying ferrochromium slag of the Chelyabinsk Electrometallurgical Plant was studied by means of X-ray fluorescence analysis involving the synchrotron radiation beams (RFA SR).

Key words: Krasnogorsk village, Baturinsky open pit, chromium, slag from ferrochromium production, XFA SR technique.