

УДК 550.4 : 551.3

## Особенности загрязнения почв в районе хранилища отходов пирометаллургического извлечения цинка на Беловском цинковом заводе

О. Л. ГАСЬКОВА<sup>1</sup>, С. Б. БОРТНИКОВА<sup>2</sup>, В. Г. КАБАННИК<sup>1</sup>, С. П. НОВИКОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: gaskova@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 07.11.11)

### Аннотация

Исследовано валовое содержание тяжелых металлов в почвах в районе хранилища отходов пирометаллургического производства (Беловский цинковый завод). Установлено, что высокий уровень цинково-медного загрязнения сохраняется и после прекращения деятельности завода. Максимальное загрязнение зафиксировано в непосредственной близости от насыпи клинкеров и в 60 раз превышает фоновые значения по цинку; на расстоянии 300 м загрязнение снижается (17-кратное превышение фона), но прослеживается даже в 5 км от Беловского цинкового завода (5-кратный уровень). Определена доля подвижных форм ряда элементов, выделенная на основании ступенчатого выщелачивания. Для наиболее загрязненной почвы (рН водной вытяжки 5.58) доля подвижных форм цинка превышает ПДК в 66 раз, меди – почти в два раза, марганца – меньше нормируемой величины; подвижные формы никеля не обнаружены. Полученный ряд отражает геоэкологическое состояние почв в районе хранилища отходов Беловского цинкового завода.

**Ключевые слова:** пирометаллургия, цинк, медь, загрязнение почв, ступенчатое выщелачивание, геоэкология

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних нескольких десятилетий среднее содержание тяжелых металлов в почвах возросло за счет увеличения вклада промышленности, транспорта и сельского хозяйства. Будучи узлом экологических связей, объединяющих атмосферу, гидросферу, литосферу и живое вещество, почва рассматривается как центральное звено циркуляции металлов в окружающей среде. Наряду со сжиганием минерального топлива, важнейший путь техногенного аэрального рассеяния металлов – их выброс в атмосферу при высокотемпературных технологических процессах, в частности, при пирометаллургичес-

ком способе извлечения и рафинирования цветных металлов. В выбросах металлургических производств тяжелые металлы находятся преимущественно в виде плохо растворимых соединений (силикатные спеки, оксиды и сплавы), которые затем трансформируются в органометаллические и минеральные почвах. В то же время на территории предприятий и в ближайших жилых зонах непременными поставщиками загрязнения почв становятся отходы производства, которые накапливаются в виде насыпей и дренажных стоков.

Металлы переносятся в атмосфере главным образом в виде аэрозолей (размер частиц колеблется от 1 нм до долей миллиметров), а их дисперсия контролируется разме-

ром частиц (фракционированием) при изменениях активности атмосферных явлений. В рассматриваемом случае транспортируются как тонкие частицы с размером менее 1 мкм, связанные с переносом в газовой фазе (gas-particle conversion), так и более грубые частицы (размером более 1 мкм), поступающие непосредственно из зольной пыли и удаляемые с поверхности насыпи отвалов. Удалению тонких частиц техногенного происхождения из атмосферы и их дальнейшему осаждению особенно способствует влажное состояние атмосферы (дождь, снег, туман). В частности, именно с этими процессами связано распространение тяжелых металлов Pb, Cd, Cu, Zn [1].

Цель данной работы – установление влияния на состав почв прилегающих территорий производственного цикла и складированных отходов цинкового завода в г. Белово (Кемеровская обл.). В соответствии со стратегией полевого опробования (ГОСТ Р53123–2008) осуществлен этап предварительных исследований, на основании которых сделан вывод о возможности загрязнения и выдвинуты предположения о природе, месте и распределении загрязнения.

#### **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Город Белово расположен в Кузнецкой котловине в бассейне р. Ини (приток р. Оби), основная водная артерия – р. Бачат. Ландшафт района равнинный, слабо холмистый, характерный для Кузнецкой лесостепи. Вся территория Кузнецкой котловины характеризуется однообразием почвообразующих пород, которые представлены карбонатными, светло-бурными и буровато-желтыми лессовидными иловато-пылеватыми тяжелыми суглинками или пылевато-иловатыми легкими глинами. Мощность таких лессовидных отложений в различных частях Кузнецкой котловины варьирует от 15 до 20 м. По данным [2], почвы Белово относятся к черноземам выщелоченным (около 70 %), обыкновенным и оподзоленным (подтипы) среднегумусных, средне-мощных видов, суглинистых и тяжелосуглинистых разновидностей на лессовидных суглинистых отложениях.

Источник загрязнения нарушенных почв – Беловский цинковый завод (БЦЗ) – выдал

первую продукцию в 1931 г. и до середины 1990-х годов стабильно производил около 10 тыс. т цинка в год и попутно до 30 тыс. т серной кислоты. В середине 1990-х годов завод был закрыт. Производство на БЦЗ было ориентировано на пирометаллургическую переработку сфалеритового концентрата, получаемого на Салаирской свинцово-цинковой обогатительной фабрике. В настоящее время на территории БЦЗ складировано около 1 млн т отходов в виде насыпи шлаков и зол, которые периодически самовозгораются. На восточной стороне насыпь отходов ограничена дренажной канавой и примыкающим болотом-отстойником. Согласно проектной документации, вода из отстойника должна поступать в р. Бачат через дополнительные дренажные колодцы, обустроенные с целью очистки [3]. Предполагаемые механизмы загрязнения почв – снос с поверхности насыпи и распространение аэрозолей и более грубых частиц под действием атмосферных явлений (вклад от дымовой трубы производства неясен). Более того, уклон в направлении реки подразумевает размыв почв загрязненными водами отстойника во время весенних паводков и сезонный подъем грунтовых вод, загрязненных тяжелыми металлами (вмывание растворов). Проникновение высокоминерализованных растворов в горизонт грунтовых вод под болотом установлено нами методами частотного индукционного и вертикального электрического зондирования [4].

Образцы почвы отбирались на трех участках с предполагаемым неравномерным загрязнением: на расстоянии 5 км от БЦЗ (контрольный вариант, образец № 1) в силу локальной техногенной эмиссии элементов; в 20 м от подошвы насыпи клинкеров с подветренной стороны, около жилых построек и питьевого колодца (образец № 2), а также с участка, расположенного за болотом-отстойником около р. Бачат на расстоянии около 300 м от насыпи, в направлении преобладающих юго-западных ветров (образец № 3). Отбирались типичные для данной точки отбора пробы, соответствующие верхнему горизонту мощностью 8–10 см. Объединенную пробу составляли путем смешивания пяти точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Масса объединенной пробы была не ме-

нее 1 кг. Предварительно из образцов почв удалялись видимые части растений. Время отбора почвенных образцов не имеет существенного значения, поскольку продолжительность воздействия техногенных выбросов на почву измеряется десятилетиями.

На основании общего строения черноземов можно предположить, что образцы № 1 и 2 относятся к горизонту А (гумусовый горизонт однородной темно-серой окраски), а образец № 3 – к горизонту АВ (гумусовый переходный горизонт), где однородное темно-серое окрашивание ослабевает, появляется буроватый или песочный оттенок и отчетливая комковатая структура.

Химический состав вещества концентратов и отходов БЦЗ, их минералогия и гидрохимия дренажных стоков (в обводной дренажной канаве и в болото-отстойнике) подробно описаны в работах [3–5]. Вещество клинкеров (отходов) представлено в основном силикатными стеклами (15–25 %  $\text{SiO}_2$ ) с включениями полевого шпата, оливина, шпинели, различных сплавов с варьирующими отношениями Fe–Cu–Zn–S. Найдены прожилки самородной меди, небольшое количество сохранившихся сульфидов меди, до 20 % коксовой пыли, добавляемой в технологическом процессе (в отвал сливалась и некондиционная серная кислота); также идентифицированы оксиды железа, виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и цинкит  $\text{ZnO}$ . Во внутренних, слабо измененных горизонтах отходов присутствуют сульфаты Fe, Zn и Cu. [5]. Металлы в отходах распре-

делены неравномерно, их содержание варьирует в пределах 0.3–8 % для меди, 0.7–15 % для цинка, 3–22 % для железа и 4–6 % для CaO. Химическое выветривание проявляется в обилии вторичных минералов на поверхности насыпи. Интенсивный дренаж обуславливает насыщенный синий цвет растворов в обводной канаве и белый, голубой и зеленоватый цвет донных осадков и береговых отложений заболоченной близлежащей территории. Гидрогенные вторичные соединения в основном представлены водными сульфатами и гидроксилсульфатами меди. В верхнем слое осадков содержание меди достигает 27 %, что в 60 раз выше ее содержания в самых концентрированных дренажных растворах, в то время как по цинку аналогичное превышение составляет всего 9 раз. В нижележащих охристых осадках содержание железа достигает 20 %, отмечаются повышенные содержания Sb, As, Cr, Ni. В болоте-отстойнике наряду с сульфатными соединениями идентифицированы карбонаты (малахит, азурит, розазит). Из минералов цинка (вместе с медью) идентифицированы только розазит  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  и шуленбергит  $(\text{Cu,Zn})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

В табл. 1 приведены данные по составу дренажных растворов в летний и зимний периоды 2005 и 2008 гг., ограниченные несколькими элементами, которые далее определялись в почвах. Интерес представляют также анализы проб воды р. Бачат (табл. 2), в которую попадают стоки из болото-отстойника,

ТАБЛИЦА 1

Состав растворов дренажа из-под отвала клинкеров БЦЗ (дренаж) и болото-отстойника

Элементы	Июнь 2005 г.		Февраль 2008 г.	
	Дренаж	Болото-отстойник	Дренаж	Болото-отстойник
pH	5.8	4.81	3.30	3.4
$\text{SO}_4^{2-}$	1.7	3.7	20	23
Ca	0.25	0.51	0.28	0.39
Cu	0.15	0.46	3.0	2.5
Zn	0.15	0.37	1.7	1.6
Cd	0.0015	0.0042	0.0092	0.0094
Mn	0.0046	0.022	0.083	0.075
Fe	0.000018	0.0004	0.015	0.0088
Ni	0.0012	0.0045	0.021	0.018

ТАБЛИЦА 2

Состав стоков в р. Бачат и воды в питьевых колодцах вблизи клинкеров, мг/л

Элементы	Сток в р. Бачат		р. Бачат		Вода из колодцев		ПДК*
	Поверхностный	Дренаж по трубе	30 м выше клинкеров	300 м ниже клинкеров	100 м от отвала	150 м от отвала	
Cu	0.19	0.32	0.09	0.18	0.17	0.01	1
Zn	6.80	11.00	0.76	3.80	0.76	0.10	5
Fe	1.00	2.70	0.40	5.20	0.12	Н. о.	0.3
Cd	0.230	0.430	0.005	0.091	0.030	0.003	0.001

Примечание. Н. о. – не определялось.

\* Согласно требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01.

загрязняя почвы и колодезные воды вблизи точек отбора проб (образцы № 3 и 2 соответственно).

Дренажные растворы в обводной канаве и болоте-отстойнике относятся к техногенному типу умеренно кислых сульфатных вод, в котором Zn и Cu, подобно Ca, являются макрокомпонентами. Ранее, когда насыпи клинкеров интенсивно горели изнутри, кислотность дренажных растворов достигала pH 2.5, а концентрации цинка в них были сопоставимы с данными для проб воды, отобранных из-под льда в феврале 2008 г. Хотя болота-отстойники обустройства для дополнительной очистки вод путем осаждения части металлов в твердую фазу, концентрации растворенных Zn, Cd и Cu в них зачастую превышают концентрации в дренажной канаве вокруг насыпи или заливаемом хвостохранилище. Это было показано нами и для других объектов [6]. В стоках в р. Бачат превышен уровень ПДК для питьевых вод по цинку и его спутнику – кадмию (входит в состав сфалерита ZnS), на основании чего сделано предположение о загрязнении эродированных глинистых почв около реки гидрогенными потоками. В питьевой воде из ближайшего к насыпи колодца отмечено превышение только по кадмию, ПДК которого чрезвычайно низки (см. табл. 2).

При выборе определяемых компонентов почв и воды используются два подхода: выборочный контроль и полный контроль. Выборочный контроль характерен для этапа предварительных исследований в случае, когда загрязняющие вещества известны, а глав-

ная цель исследований – определение степени загрязнения почвы. Информация о валовом содержании элементов необходима для установления техногенных аномалий и оценки емкости геохимических барьеров. В то же время для оценки токсичности необходимо иметь представление о геохимических формах нахождения элемента в твердых фазах, поскольку именно подвижные формы определяют масштабы поступления токсиканта из почвы в растения и питьевую воду. Для оценки количества загрязняющих веществ, удерживаемых почвой, а особенно прочности их удерживания, нами проведено ступенчатое выщелачивание.

Для предварительного исследования загрязнения почв вокруг БЦЗ выбраны Zn и Cu в качестве основных поллютантов, Fe, Mn и Ca – как основные природные/техногенные катионы (при ступенчатом выщелачивании именно с их фазами выясняют коррелятивность форм нахождения тяжелых металлов, ТМ), а также Ni – сопутствующий ТМ, который чрезвычайно редко образует самостоятельные твердые фазы в продуктах выщелачивания клинкеров БЦЗ, например раммельсбергит NiAs<sub>2</sub>. Марганец относится к сидерофилам, однако, согласно данным [7], во многих почвенных объектах отсутствует достоверная корреляция между содержанием Fe и Mn. Представляло интерес проверить это утверждение. Более того, согласно ГОСТ 17.4.1.02-83, перечисленные ТМ относятся к разным классам по степени опасности: Zn – высокоопасные, Ni и Cu – умеренно опасные, Mn и Fe – малоопасные.

ТАБЛИЦА 3

Содержание гигроскопической воды, органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) и актуальная кислотность исследуемых образцов почв

Параметры	Образцы почвы		
	№ 1	№ 2	№ 3
Гигроскопическая вода, мас. %	5.87	5.38	3.19
$C_{\text{орг}}$ , мас. %	5.81	5.77	1.66
pH водной вытяжки	7.80	5.58	8.26
Структура почвы (просеянной)	Зернистая	Зернистая	Зернистая с глинистой фракцией

В лаборатории почвы просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм [1, 8]. Известно, что тщательное истирание приводит к изменению форм нахождения металлов, так как способствует переводу металлов в более мобильные фракции и реадсорбции уже на первых ступенях последовательного выщелачивания в зависимости от исходных характеристик почв. Все определения проводили в воздушно-сухих образцах. Содержание органического углерода  $C_{\text{орг}}$  определяли классическим методом Тюринга, содержание гигроскопической воды и актуальной кислотности (pH водной вытяжки при соотношении т : ж = 20 г : 50 см<sup>3</sup>) – по стандартам ИСО 11465 (табл. 3). Для определения общего содержания ТМ в почве проведено химическое разложение проб [8]: к навескам 10 и 5 г (вторая – для контроля точности результатов) приливали по 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1 : 1), кипятили в течение 10 мин. Затем к пробе по каплям добавляли 10 см<sup>3</sup> концентрированного пероксида водорода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После охлаждения суспензию отфильтровывали, к осадку приливали еще 10 см<sup>3</sup> раствора 1 М HNO<sub>3</sub>, кипятили в течение 30 мин и приливали дистиллированную воду, доводя до необходимого объема (250 см<sup>3</sup>).

Формы нахождения металлов в почвах определяли с помощью метода селективной экстракции (ступенчатого выщелачивания), который позволяет оценивать их количества в различных геохимических фракциях [9]. Согласно данным авторов [9], металлы в водной вытяжке почв (т. е. связанные с водой) – самая опасная и “агрессивная” фракция. В этой связи перед селективным извлечением по методике, описанной в [9], мы получали водную вытяжку (фракция № 1). Далее для

извлечения обменных форм 1 г пробы обрабатывали 8 мл раствора 1 М MgCl<sub>2</sub> (pH 7.0) при комнатной температуре в течение 1 ч (фракция № 2). Связанные с карбонатами формы извлекали в течение 5 ч 8 мл раствора 1 М CH<sub>3</sub>COONa, подкисленного уксусной кислотой до pH 5 (фракция № 3). Формы, связанные с оксидами Fe и Mn, после отделения карбонатных форм обрабатывали 20 мл раствора 0.04 М NH<sub>2</sub>OH–HCl в 25 % (по объему) CH<sub>3</sub>COOH при 96 °C в течение 6 ч (фракция № 4). Остаточные содержания металлов определяли как разность между валовыми содержаниями и определенными в четырех перечисленных выше фракциях (фракция № 5). Существует мнение, что, если основное количество металла находится в остаточной фракции, то с геоэкологической точки зрения ситуация более удовлетворительная, нежели представляется исходя из общего содержания ТМ.

Согласно требованиям ГОСТ Р 50683–94 и 50686–94, для определения подвижных форм ТМ используют ацетатно-аммонийный буфер с pH 4.8 (эти значения нормируются Гигиеническими нормативами ГН 2.1.7.2041–06). По данным [10], содержание подвижных форм соответствует сумме концентраций меди и цинка в ионообменной и карбонатной фракциях селективной экстракции. Однако, согласно [1], к подвижным относятся только водорастворимая и обменная формы. Как правило, для определения подвижных форм ТМ в почвах, подверженных техногенным воздействиям, проводят экстракцию металлов с помощью кислот: подвижные кислоторастворимые формы металлов Cu, Zn, Ni, Cd, Pb определяют в вытяжках 1 М HNO<sub>3</sub> или 1 М HCl

[8]. В данной работе для расчета общего количества ТМ в подвижной форме (ПФ) мы суммировали фракции № 1 (водорастворимая часть гумуса, хлориды Na, Mg, Ca, сульфаты Na и др.), № 2 и 3 (см. табл. 3, 4). Необходимость выделения фракции № 4 (ТМ, связанные с оксидами Fe и Mn) обусловлена тем, что адсорбционные свойства оксидов существенно зависят от изменения pH растворов, снижаясь при повышении кислотности.

Определение содержания металлов в растворах проведено методом атомно-абсорбционной спектроскопии; анализировались три параллельные пробы, погрешность определения составляет  $\leq 5\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 3 видно, что образец почвы № 3 резко отличается от остальных образцов по содержанию  $C_{орг}$ : на низкое содержание органического углерода указывают также цвет и структура этого образца. Количество гигроскопической воды, поглощаемой сухим почвогрунтом из воздуха, зависит от

механического состава почв и относительной влажности воздуха. С одной стороны, богатая органикой почва способна удерживать больше воды (образцы № 1 и 2); с другой, – почва, обедненная органикой (образец № 3), но имеющая повышенную долю более мелкой фракции (глинистых частиц), также может обладать этим свойством при условии, что обменная емкость поглощающего почвенного комплекса (ППК) не занята катионами техногенных металлов.

При определении актуальной кислотности обнаружено, что максимальная кислотность (pH 5.58) характерна для образца почвы, отобранного в 20 м от клинкеров (образец № 2); контрольный образец (№ 1) имеет нейтральную реакцию, а образец № 3 – слабощелочную, что максимально благоприятствует накоплению катионов. Отметим, что pH 8.26 (образец № 3) соответствует устойчивости кальция при атмосферном давлении углекислого газа, равном  $10^{-3.5}$  атм. В подкисление почвенного образца № 1 ощутимый вклад вносят кислотные поверхностные и дренажные воды с насыпи клинкеров.

В табл. 4 приведены данные по общему содержанию ТМ в исследуемых почвах, а так-

ТАБЛИЦА 4

Валовые содержания тяжелых металлов и их содержания в подвижной фракции в образцах почвы по сравнению с кларками в почвах мира и ПДК<sub>ПФ</sub>

Номер образца	Навеска, г	Валовое содержание металла, мг/100 г				
		Cu	Zn	Mn	Fe	Ni
1	10.06	4.87	39.76	62.62	2544.73	4.08
2	10.08	20.04	470.93	56.55	2145.83	3.67
3	10.10	15.15	134.75	40.59	1950.50	3.86
1	5.14	5.06	39.49	59.92	2607.00	5.25
2	5.22	21.84	463.98	61.49	2203.07	4.79
3	5.00	15.20	127.00	41.60	2088.00	5.40
1 (ПФ)	1.00	0.19	2.68	0.76	0.21	н/д
2 (ПФ)	1.00	0.53	153.0	3.24	0.50	н/д
3 (ПФ)	1.00	0.97	17.47	5.63	0.45	н/д
Кларк*	–	2	5	85	н/д	4
Фон [12]	–	3	9.2	65	н/д	4
ПДК <sub>ПФ</sub> **	–	0.3	2.3	14	н/д	0.4

Примечание. Н/д – нет данных.

\* По Виноградову.

\*\* ПДК<sub>ПФ</sub> – ПДК подвижной формы элемента, извлекаемой ацетатно-аммонийным буфером (pH 4.8) по гигиеническим нормативам ГН 2.1.7.2041(42)–06.

же по кларкам в почвах мира по Виноградову, фоновому валовому содержанию ТМ в почвах юга Западной Сибири, нормируемым ПДК подвижных форм (ПДК<sub>ПФ</sub>) ТМ и содержанию ТМ в подвижных формах. Согласно [11], по валовому содержанию ТМ почвы можно группировать на основе их кларкового содержания. Так, величина в один кларк соответствует первой (фоновой) группе по уровню загрязненности; 1–2 кларка – вторая группа; 2–4 кларка – третья и т. д. Для образца № 1, отобранного в 5 км от БЦЗ, обнаружено пятикратное превышение регионального фонового содержания по цинку; с остальными металлами ситуация удовлетворительная. Среднее валовое содержание Zn в лессовидных суглинках Западной Сибири (петрофон, т. е. почвообразующие породы) составляет 9.2 мг/100 г [12], поэтому предполагается техногенное загрязнение почв, природа которого пока не выяснена. Согласно [13], фоновая территория при загрязнении воздушными выбросами заводов цветной металлургии начинается на расстоянии 20–50 км от источника, но на таком удалении очень высока вероятность смены как почвообразующей породы, так и химического состава почвы. По этой причине в качестве фона нежелательно использовать территории, удаленные на значительное расстояние от источника загрязнения. Кроме того, имеется проблема с установлением ПДК ТМ в почвах (не ПДК подвижных форм, ПДК<sub>ПФ</sub>). Для оценки степени загрязнения почв этими металлами используют эмпирическую зависимость, согласно которой ПДК в 3–5 раз превышает фоновые значения [14]. Полученные как произведение фонового значения на средний коэффициент (4) значения ПДК далее сравнивают с реальным содержанием ТМ в загрязненных почвах [14]. В контрольном образце № 1 немного превышены ПДК, рассчитанные таким образом. Содержание Zn и Cu в почве около клинкеров металлургического завода (образец № 2) выше по сравнению с аналогичными данными для контрольного образца № 1 в 12 и в 4 раза соответственно. В почве около р. Бачат (образец № 3) содержания обоих металлов только в три раза выше по сравнению с контрольным образцом. Отношения Zn/Cu для трех проб составили 8, 22.4 и 8.6 соответствен-

но (фоновые – 2.5). Таким образом, судя по валовым содержаниям металлов, почвы преимущественно за-грязнены цинком.

Как упоминалось выше, именно количество подвижных форм ТМ отражает их токсическое воздействие на окружающую среду и нормируется величиной ПДК<sub>ПФ</sub>. Согласно [11], растворимость соединений ТМ в составе техногенных выбросов в 1.5–2 раза выше по сравнению с растворимостью соединений этих металлов в самой почве, где они в основном представлены силикатами. Кроме того, растворимость Ni-, Mn- и Zn-содержащих соединений намного превышает растворимость Cr-, Pb- и Cu-содержащих соединений. Однако эти свойства сильно варьируют в зависимости от состава металлургического сырья и технологии производства. По данным табл. 4, содержание Zn в техногенно загрязненных почвах значительно превышает нормативные ПДК<sub>ПФ</sub>, особенно в случае образца № 2 (рН 5.58) – в 66.5 раз. При этом для образца почвы, отобранного у реки (образец № 2), содержание цинка в 7.5 раза выше ПДК<sub>ПФ</sub>, а в контрольном образце превышения не зафиксировано. Это обусловлено исключительно распространением стока поверхностных и дренажных вод с насыпи клинкеров. Как следствие, в питьевой воде из ближайшего к насыпи колодца отмечается превышение ПДК кадмия (примесь Cd в ZnS). Для цинка характерны высокие значения ПДК (5 мг/л), но, согласно многим справочным данным, особенно токсичны его сульфаты и хлориды, а присутствие ионов меди и никеля еще усиливает этот эффект. Меди в подвижной фракции мало, что связано с относительной устойчивостью ее вторичных соединений и высокой органомфильностью меди в верхних горизонтах почв, которая определяется большими значениями констант образования комплексов этого металла со многими органическими лигандами [15]. В отличие от данных [11], в районе хранилища отходов БЦЗ количества Mn и Ni ниже нормируемых ПДК<sub>ПФ</sub>.

Более подробный сравнительный анализ данных по содержанию элементов в пяти выделенных фракциях почв приведен в табл. 5. Видно, что Ca, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> присутствуют в достаточных количествах практически во всех образцах, определяя физико-

ТАБЛИЦА 5

Формы нахождения тяжелых металлов и кальция в почвах, % валового содержания (усредненные данные,  $n = 3$ )

Номер фракции	Фракции	Номер образца	Cu	Zn	Mn	Fe	Ni	Ca*
1	Водорастворимая	1	2.42	0.30	<	<	<	15.00
		2	0.48	1.16	<	<	<	42.40
		3	0.79	<	<	<	<	36.20
2	Обменная	1	<	1.62	0.20	0.01	<	136.40
		2	<	20.58	0.47	0.02	<	85.20
		3	<	0.18	0.27	0.02	<	993.20
3	Связанная с карбонатами	1	1.41	4.85	1.04	<	<	492.00
		2	2.05	11.00	5.02	<	<	238.00
		3	5.60	13.17	13.43	<	<	181.20
4	Связанная с аморфными гидроксидами Fe и Mn	1	<	24.53	38.91	0.77	<	90.20
		2	5.59	23.50	36.26	1.35	<	58.80
		3	15.49	70.14	48.08	2.69	47.51	1610.80
5	Связанная с органикой и кристаллическими фазами	1	96.17	68.71	59.85	99.22	100	Н. о.
		2	91.88	43.77	58.25	98.63	100	Н. о.
		3	78.12	16.51	38.22	97.28	52.49	Н. о.

Примечания. 1. < – ниже уровня определения атомно-адсорбционной спектроскопией. 2. Н. о. – не определено.

\* В мг/100 г.

химические свойства почв. Судя по содержанию Ca в водорастворимой фракции образцов, техногенные почвы отличаются повышенным содержанием этого элемента – до 42.4 мг/100 г (в веществе клинкеров содержится 4–6 % CaO). Обычно около 90 % общего количества обменно-поглощенных катионов составляет сумма  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , при этом наблюдается четкая взаимосвязь между содержанием Ca в почве и ее кислотностью. Действительно, если в образце почвы № 2 при pH водной вытяжки 5.81 кальция в обменной форме содержится 85.2 мг/100 г, то в образце № 3 при pH 8.26 – почти в 12 раз больше (993.2 мг/100 г). Это подтверждает предположение относительно заполненности ППК в зоне техногенеза. Тем не менее, в образце № 3 с карбонатами связано минимальное количество кальция, что противоречит вышесказанному. Но если учесть, что во фракции № 4 (металлы, связанные с гидроксидами Fe и Mn) для образца № 3 для образца содержание кальция в 18 раз больше по сравнению с таковым в аналогичной фракции контрольного образца № 1, можно сделать следующий вывод: в исследуемых зонах техногенеза могут формировать-

ся щелочные почвы, в которых Ca преимущественно присутствует в виде катионов сорбированного на почве коллоидного комплекса.

Огромное число опубликованных работ почвоведов посвящено изучению геохимии природных почв, унаследовавших основную долю микроэлементов от материнской породы. Однако на территории техногенных геохимических аномалий наблюдается иная картина: за счет аэральных выбросов или гидрогенных потоков почва здесь обогащена ТМ, характерными для объекта их эмиссии, в результате чего нивелируются неоднородности почвенного субстрата. Как отмечалось выше, медь сосредоточена в остаточной малоподвижной фракции (92–96 %). Превышение ПДК<sub>ПФ</sub> в образце почвы № 3 обусловлено присутствием Cu в виде характерных карбонатов (5.6 %), растворяемых ацетатом натрия с pH 5. В образце № 3 установлена более тесная связь меди с аморфными гидроксидами Fe и Mn при pH 8.26 (до 15.5 %).

Распределение цинка по геохимическим формам нахождения в загрязненных почвах различно (см. табл. 5). Во-первых, в кислой почве (образец № 2) с валовым содержанием



цинка 470 мг/100 г более 20 % этого элемента находится в легкоподвижной ионообменной форме, что в 100 раз больше по сравнению со слабощелочной почвой (образец № 3). Положительная корреляция содержаний цинка в ионообменной фракции с понижением pH водной суспензии образцов (актуальной кислотности) обусловлена не собственно кислотностью почвенных растворов, а повышенной концентрацией (активностью) в них цинка. С аморфными гидроксидами Fe и Mn связано 70 % цинка в глинистой почве (pH 8.26,  $C_{орг}$  1.66 %) и только 23.5 % цинка – в почве с актуальной кислотностью pH 5.53 ( $C_{орг}$  5.77 %). Необходимо отметить, что значительные содержания Zn и Ni обусловлены осаждением аморфных гидроксидов Fe и Mn (см. табл. 5, фракция № 4). Известно, что оксиды марганца прочно фиксируют в своей решетке тяжелые металлы-манганофилы: Co, Ni и Zn [16]. Таким образом, образец почвы № 3 представляет собой тип геохимических барьеров, связанных с сорбционными процессами на (гидр)оксидах.

Кларковые количества никеля в почвах указывают на отсутствие техногенного загрязнения. При этом только в образце № 3 намечено его распределение между органоминеральным остатком и гидроксидами Fe и Mn (47.5 %), а в подвижной фракции его нет. По данным [17], именно в глинистых почвах повышено содержание Ni относительно средних значений. Следующий элемент, максимально накапливающийся в нерастворимом остатке и поэтому ориентировочно относимый к составу первичных минералов, – это Fe (97–99 % во фракции № 5). В целом, валовое содержание железа почти в 40 раз выше по сравнению с валовым содержанием марганца, но последний связан в ионообменной форме как с карбонатами, так и с аморфными гидроксидами (отсутствует только в водорас-творимой фракции). В результате во фракции № 5 его содержание составляет всего 40–60 %, в отличие от железа.

Из данных табл. 1 следует, что катионы Mn при формировании состава дренажных вод более мобильны и накапливаются в растворах, в то время как Fe интенсивно осаждаются в нижних слоях донных осадков. По данным [18], условия образования отдельных (гидр)оксидов марганца не вполне ясны;

обычно формируются смеси, содержащие рансьеит, халькофанит, тодорокит. Рансьеит  $(Ca, Mn^{+2})Mn^{+4}O_9 \cdot 3H_2O$  обнаружен нами в осадках голубого цвета дренажной канавы вокруг клинкеров БЦЗ. Гидроксиды Mn образуются практически из коллоидных систем, поэтому доля марганца во фракции № 4 значительна (39–48 %). Высокая мобильность марганца в процессах окислительного химического выветривания сульфидсодержащих осадков давно известна. Например, в работе [19] подробно обсуждаются причины его повышенного выщелачивания по сравнению с рядом элементов (Ni, Cu, Cr, Fe, Al). Полученные нами закономерности накопления Mn в почвах зоны техногенеза также представляют определенный интерес, однако делать выводы о характере корреляций, например, с содержанием гумуса, пока рано. Вопросы поведения ТМ и металлоидов в почвах аномально загрязненных зон влияния БЦЗ, несомненно, в дальнейшем будут решаться с применением детального опробования и минералогического анализа вещества.

Таким образом, в районе многолетнего складирования клинкеров БЦЗ даже после прекращения производственной деятельности завода преобладает цинково-медное загрязнение почв. Как отмечалось выше, Zn относится к первому классу опасности. По данным [20], в хвостохранилищах горнодобывающих комбинатов скапливается большое количество цинка, который легко выщелачивается и загрязняет воду и почву. Например, в Англии в таких районах почвы содержат цинка 31–135 мг/100 г, высокая его концентрация (80–450 мг/100 г) зафиксирована в техногенных почвах старых отвалов колчеданных месторождений Урала. Большие территории загрязнены цинком в результате работы плавильных заводов с устаревшей пирометаллургической технологией, когда в атмосферу выбрасывалась масса пыли и дыма, обогащенных ТМ. Это в полной мере можно отнести и к району первенца российской металлургии – БЦЗ. Цинк – минералогенный элемент, для него известно 143 минерала, и с этим связана трудность идентификации фаз Zn в почвах. Подробнейший обзор по разным регионам выполнен авторами [20]. На его основе нами готовится публикация по минеральным фор-

мам нахождения цинка в загрязненных почвах БЦЗ и по формам его миграции в виде аэрозолей.

Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в почве гораздо выше, чем в других частях биосферы, и загрязнение почв ТМ, по-видимому, практически вечно [21]. Первый период полужизни для разных ТМ сильно варьирует: для цинка он составляет 70–510 лет, для меди – 310–1500 лет, для свинца – 740–5900 лет. Следовательно, на протяжении долгого периода загрязненные территории можно использовать только в качестве промышленных объектов, даже после прекращения деятельности предприятий и рекультивации хвостохранилищ. Дана оценка комплексного показателя суммарного загрязнения почв территории БЦЗ с учетом коэффициентов токсичности ТМ и металлоидов.

## ВЫВОДЫ

1. Валовое содержание ТМ в почвах в районе хранилища отходов пиromеталлургического производства свидетельствует о сохраняющемся после прекращения деятельности завода высоком уровне преимущественно цинкового загрязнения. Предполагаемые механизмы его распространения в настоящее время – снос аэрозолей и более грубых частиц с поверхности насыпи, размыв почв загрязненными водами с насыпи клинкеров и из болота-отстойника, сезонный подъем грунтовых вод, загрязненных тяжелыми металлами (вмывание растворов).

2. Техногенное загрязнение почв максимально в непосредственной близости от клинкеров (60-кратное превышение регионального фона по Zn), ослабевает на расстоянии 300 м (17-кратное превышение) и сохраняется даже на расстоянии 5 км (5-кратный уровень) в контрольных образцах.

3. Образцы загрязненных почв отличаются от контрольного образца меньшим количеством металлов в остаточной фракции, т. е. металлов, связанных с органикой и кристаллическими фазами. При этом максимальная доля этой фракции сохраняется для Cu и Fe (до 92 и 99 % соответственно), меньшая – для Mn (38–58 %) и минимальная – для цинка (16–44 %) в образцах № 2, 3.

4. Доля подвижных форм элементов, выделенная на основании ступенчатого выщелачивания, в наиболее загрязненной почве с рН водной вытяжки 5.58 превышает ПДК<sub>ПФ</sub> по цинку в 66 раз, по меди – почти вдвое, ниже ПДК<sub>ПФ</sub> для марганца и не обнаружена для никеля. Этот ряд отражает геоэкологическое состояние почв в районе хранилища отходов БЦЗ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-05-00518).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology / R. Cornelis (Ed.). West Sussex: Gohn Wiley & Sons, 2003. 657 p.
- 2 Карта почвенно-географического районирования юго-восточной части западной Сибири. Западно-Сибирское управление гидрометеослужбы, Биологический институт СО АН СССР, Масштаб 1 : 2 500 000, 1965. (Составители Ковалев Р.В., Трофимов С.С.)
- 3 Бортникова С. Б., Гаськова О. Л., Бессонова Е. П. Геохимия техногенных систем / Под ред. Г. Н. Аношина. Новосибирск: ГЕО, 2006. 168 с.
- 4 Bortnikova S., Manstein Yu., Saeva O., Yurkevich N., Gaskova O., Bessonova E., Romanov R., Ermolaeva N., Chernuhin V., Reutsky A. Acid Mine Drainage Migration of Belovo Zinc Plant (South Siberia, Russia): Multidisciplinary Study // Water Security in the Mediterranean Region: An International Evaluation of Management, Control, and Governance Approaches / A. Scozzari & B. Mansouri (Eds.). Netherlands: Springer, 2011. P. 191–208.
- 5 Sidenko N. V., Giere R., Bortnikova S. B., Cottard F., Palchik N. A. // J. Geochem. Explor. 2001. Vol. 74. P. 109–125.
- 6 Гаськова О. Л., Бортникова С. Б., Айриянц А. А. // Геохимия. 2004. № 1. С. 70–81.
- 7 Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах / Под ред. Г. В. Мотузовой, Д. Л. Пинского. М.: изд. ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева РАСХН, 2008. 84 с.
- 8 Методы контроля качества почвы / Под ред. А. П. Ворониной. Воронеж: изд. Воронеж. гос. ун-та, 2007. 105 с.
- 9 Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51. P. 844–851.
- 10 Смирнова О. К., Сарагулова А. Е., Цыренова А. А. // Геоэкология. 2010. № 4. С. 319–327.
- 11 Важенин И. Г. Полевое обследование и картографирование уровня загрязненности почвенного покрова техногенными выбросами через атмосферу. Методические указания. Москва: изд. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, 1980. 29 с.
- 12 Ильин В. Б., Сысо А. И., Байдина Н. Л., Конарбаева Г. А., Черевко А. С. // Почвоведение. 2003. № 5. С. 550–556.
- 13 Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.

- 14 Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 г. Мин. природных ресурсов и экологии. М., 2008. 503 с.
- 15 Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. // Сер. Экология. Выпуск 90. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. 155 с.
- 16 Manceau A., Lanson B., Schlegel M. L., Harge J. C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J-L., Chateigner D., Lamble G. M. // Am. J. Sci. 2000. Vol. 300. P. 289–343.
- 17 Heavy Metals in Soils // B. J. Alloway (Ed). Alloway: Blackie Acad. & Prof., 1994. 2nd Ed. 384 p.
- 18 Astrom M. // Environ. Geol. 1998. Vol. 36. P. 219–226.
- 19 Водяницкий Ю. Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: изд. ГНУ Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева РАСХН, 2009. 94 с.