

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ СВИНЦА, ЦИНКА, МЕДИ И МОЛИБДЕНА В ПОЧВОГРУНТАХ И ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ РУД ДЖИДИНСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

О.К. Смирнова, А.Е. Сарapulова

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия, meta@gin.bscnet.ru

THE FORMS OF LEAD, ZINC, COPPER AND MOLYBDENUM IN SOILS AND WASTES OF ORE CONCENTRATION OF DZIDA DEPOSITS

O.K. Smirnova, A.E. Sarapulova

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia, meta@gin.bscnet.ru

The forms of the heavy metal (Cu, Zn, Pb, Mo) in technogenic sands and soils of waste depositories of the Dzida sulfide-bearing ores concentration are considered. The chemical analysis of the substances is carried out by method of selective extraction (Tessier A., et al., 1979). It is installed that content of the element in one or another forms, including mobility form, depends on pH of substance, size of its particles and bedding depth. In accordance with oxidation degree of ore mineral in substance heavy metals form the row: Pb>Zn>Cu>Mo. The contents of these metals in plants correspond to contents of their mobility forms in substance.

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами в наше время стоит особенно остро. Причиной загрязнения в первую очередь являются промышленные объекты. В данной работе рассмотрен район Джидинского вольфрамо-молибденового комбината, расположенного в окрестностях г. Закаменск Республики Бурятия, функционировавшего более 60-ти лет и в настоящее время законсервированного. Здесь на территории, непосредственно прилегающей к бывшим обогатительным фабрикам и городу, сосредоточены отходы обогащения молибденитовых и сульфидно-гюбнеритовых руд, общая масса которых составляет около 40 млн. тонн. Предварительные исследования [5] показали, что под влиянием просачивающихся атмосферных осадков в хвостохранилищах происходит окисление сульфидных минералов с образованием серной кислоты и выносом тяжелых металлов. При этом загрязняются поверхностные и подземные воды, повышается содержание тяжелых металлов и других потенциально токсичных микроэлементов в почвах прилегающей к хвостохранилищам территории, изменяется состояние растительности, нарушается микроэлементный баланс в пищевых цепях экосистем [10]. Эколого-геохимическими исследованиями 2003-2006 гг. уровень загрязнения рыхлого покрова территории свинцом, цинком, кадмием, молибденом, медью по шкале экологического нормирования для почв со слабокислой и кислой реакцией оценен как высокий и очень высокий.

Для корректной оценки уровня загрязнения ландшафта в природоохранных и санитарно-гигиенических целях важна информация не о валовом содержании металлов в воде, почве, а о до-

ле подвижных, легкорастворимых соединений, доступных для растений. Чтобы оценить опасность загрязнения территории тяжелыми металлами, нужно знать формы их нахождения и условия перехода в подвижное состояние. Для диагностики форм нахождения металлов широкое распространение в практике геохимических и геоэкологических исследований получили методы последовательных селективных экстракций.

Нами использовался метод селективной экстракции, разработанный Tessier A. и др. [11], который позволяет определять следовые количества тяжелых металлов в пяти геохимических фракциях: 1 - ионнообменной, 2 - карбонатной, 3 - оксидов Fe и Mn, 4 - органических веществ, 5 – силикатном остатке. Методика включает разделение этих фракций методом последовательных вытяжек и определение в них следовых количеств металлов. Определение валового содержания Cu, Zn, Pb в вытяжках произведено методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии [8]. Валовое содержание Mo в вытяжках и содержание подвижных форм Mo определены фотометрическим методом [1]. pH водной суспензии образцов определялся по методике [9]. Подвижные формы Cu и Zn определены по ГОСТам [2, 3].

Для исследования форм нахождения тяжелых металлов были взяты пробы техногенных песков (отходы обогащения молибденовых и сульфидно-вольфрамовых руд Джидинского вольфрам-молибденового комбината) и почвогрунтов в окрестностях Закаменска. Для определения подвижных форм использовались пробы, высушенные и просеянные через сито 1 мм. Образцы для селективной экстракции были высушены при 105°C в воздушно-проточной печи и перетерты в агатовой ступке для гомогенизации.

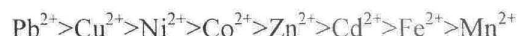
При определении подвижных форм применяются растворители, которые извлекают доступную для растений часть тяжелых металлов. Для определения подвижных форм Cu и Zn в данной работе использовали ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8 [2, 3], который действует в основном на карбонатную фракцию. Полученные данные свидетельствуют, что содержание подвижных форм Cu и Zn в исследуемых техногенных песках на порядок превышает ПДК для почв, приведенных в Перечне [4]. Содержание Cu и Zn в подвижных формах примерно соответствует содержанию их в ионообменной и карбонатной фракциях. Вероятно, этот буфер может частично извлекать тяжелые металлы, адсорбированные на оксидах железа и марганца, а также связанные с органикой.

В почвогрунтах содержание подвижных форм Cu меньше предела обнаружения для всех образцов, кроме отобранного в районе молибденового месторождения, а содержание подвижных форм Zn не превышает ПДК только в двух образцах.

Содержание подвижных форм Mo в почвогрунтах низкое, соответствует содержанию этого элемента в ионообменной фракции, в то время как в техногенных песках – превышает сумму ионообменной и карбонатной фракций. Некоторая часть подвижных форм Mo может находиться во фракции оксидов железа и марганца, а также в органическом веществе.

Свинец во всех исследованных образцах техногенных песков и в пробе почвы концентрируется в ионообменной, карбонатной фракциях и фракции оксидов железа и марганца. Поскольку для других элементов содержание их в подвижных формах примерно соответствует содержанию в трех упомянутых фракциях, можно заключить, что доля подвижных форм Pb и в почвах и в техногенных песках высока. Здесь можно уже говорить о зоне окисления рудных месторождений, где свинец присутствует главным образом в виде англезита и церуссита.

Главное отличие почвогрунтов от техногенных песков заключается в присутствии в них гумусовых веществ. Взаимодействие ионов тяжелых металлов с гумусом может быть описано как ионообменные реакции, адсорбция на поверхности, хелатирование, реакции коагуляции и пептизации. Устойчивость комплексных соединений зависит от свойств взаимодействующих компонентов и реакции среды. Общий порядок стабильности комплексных соединений с тяжелыми металлами выглядит следующим образом [7]:



Помимо этого существует сильная конкуренция за ионы металлов между органическими соединениями и другими комплексообразующими агентами, такими, как сульфиды или гидроксиды [6]. В присутствии кислорода сульфиды будут окисляться прежде, чем кислород начнет окислять гумус. Но даже когда сульфиды окисляются, гумусовые вещества и гидроксиды железа способны обеспечить связывание тяжелых металлов. Содержание металлов в виде подвижных форм в этом случае

на два порядка ниже, чем количество металлов, выделяемых в анаэробной кислой фазе. Возможно, благодаря этим процессам, содержание подвижных форм металлов в изученных нами почвогрунтах сравнительно мало. По этой же причине медь в большинстве почвенных образцов содержится только в органической и силикатной фракциях.

На миграционные возможности тяжелых металлов в почве большое влияние оказывают кислотно-щелочные условия и окислительно-восстановительная обстановка. По классификации А.И. Перельмана Cd, Pb, Zn, Cu, Ni относятся к элементам, хорошо мигрирующим в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждающимся на щелочном барьере. Молибден подвижен в окислительной обстановке и инертен в восстановительных (глеевой и сероводородной) обстановках [7]. Результаты наших исследований показывают, что увеличение содержания Zn и Pb в ионообменной фракции соответствует понижению pH суспензии образцов (рисунок). При подкислении среды эти элементы переходят в подвижные формы. В загрязненных почвах цинк накапливается во фракции оксидов железа и марганца и в силикатной фракции. В техногенных песках концентрация цинка в силикатной фракции существенно выше, чем во фракции оксидов. Можно предположить, что в техногенных песках сульфиды цинка окислены в меньшей степени, чем в почвогрунтах. График pH водной суспензии образцов повторяет контур графика подвижных форм (рисунок, Б). Это можно объяснить тем, что и pH, и содержание подвижных форм в техногенных песках определяется в основном карбонатной фракцией.

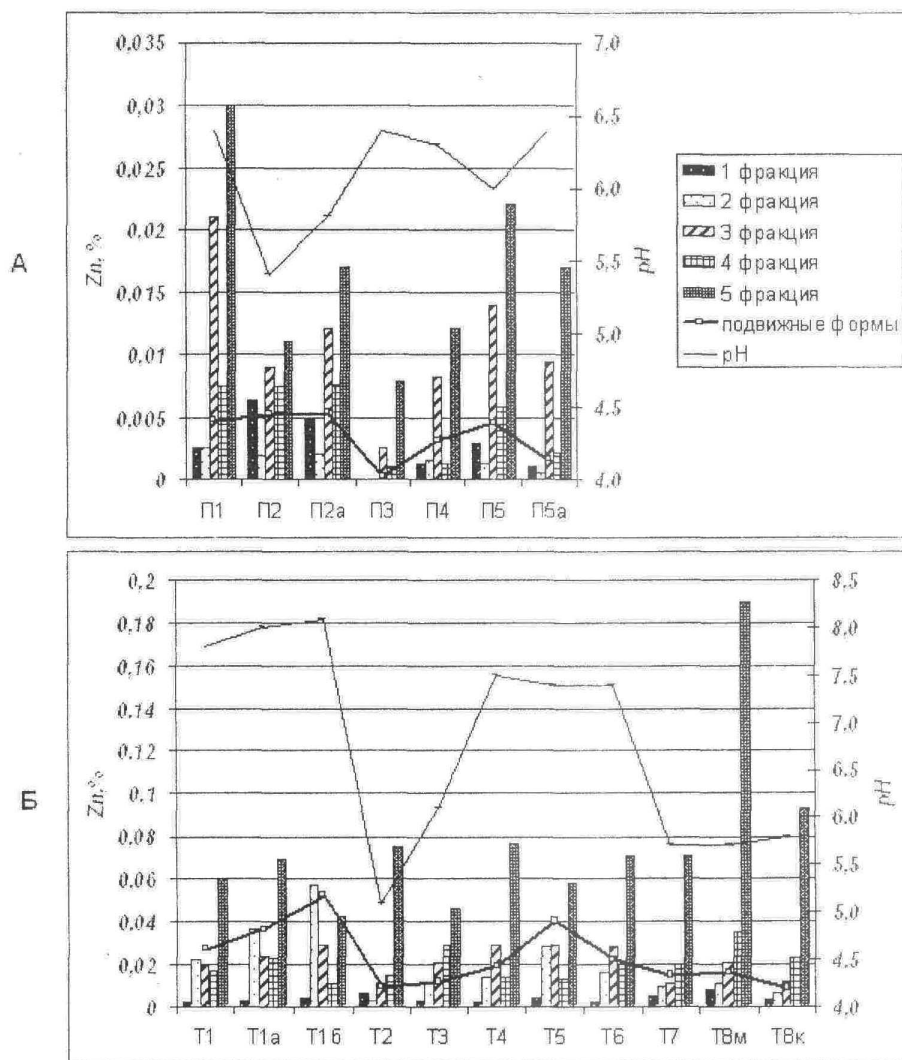
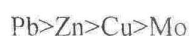


Рисунок. Распределение цинка по геохимическим фракциям в почвогрунтах (А) и техногенных песках (Б). По оси абсцисс указаны номера проб.

Изучено содержание тяжелых металлов в различных горизонтах почвогрунтов и техногенных песков. В почвогрунтах металлы накапливаются преимущественно в поверхностном корневом слое, а в техногенных песках их содержание растет при переходе к более глубоким горизонтам. В почвогрунтах значительная часть тяжелых металлов депонируется в гумусе, сохраняя при этом мобильность, а в техногенных песках наиболее развиты иллювиальные процессы, накапливающие мигрирующие из вышележащего слоя почвы тонкодисперсные частицы, насыщенность которых тяжелыми металлами более высокая.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить содержание ряда тяжелых металлов в различных геохимических фракциях, оценить долю элементов, находящуюся в доступной для растений форме. Определение полного комплекса форм позволяет составить баланс форм, из которого складывается общая валовая концентрация исследуемого элемента. Несмотря на то, что содержание подвижных форм в данных образцах достигло значительной величины, процессы окисления отходов обогащения молибденовых и сульфидно-вольфрамовых руд еще не закончились. По результатам исследования элементы можно расположить по степени окисленности их рудных минералов в изученных пробах в таком порядке:



Одновременно эти исследования показали, что техногенные массивы продуктов обогащения подвергаются существенным минералого-геохимическим изменениям с изменением соотношений подвижных форм рассмотренных химических элементов и они должны рассматриваться уже как преобразованные, геотехногенные [12]. Вопрос об условиях и факторах, регулирующих количество подвижных форм тяжелых металлов в техногенных песках, почвогрунтах, почвах и их влиянии на растительность близлежащих территорий является важным аспектом процесса геотехногенеза и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН № 6.14 и проекта РФФИ 08-05-98042-р_сибирь_a.

Литература

1. ГОСТ Р 50689-94
2. ГОСТ Р 50683-94.
3. ГОСТ Р 50686-94.
4. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве № 6229-91.
5. Плюснин А.М., Гунин В.И. Природные гидрогеологические системы, формирование химического состава и реакция на техногенное воздействие (на примере Забайкалья). – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2001. – 137 с.
6. Путилина В.С. Галицкая И.В. Юганова Т.И. Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. – Новосибирск, 2005. – 100 с.
7. Тяжелые металлы в системе почва – растение / Ильин В.Б. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 151 с.
8. Химико-спектральные методы. Инструкция №155-ХС. Министерство геологии СССР. Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе. Москва, 1978
9. Химический анализ почв: Учеб. пособие / Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А. Федорова Н.Н. – С-Пб.: Издательство С.-Петербургского университета, 1995 – 264 с.
10. Ходанович П.Ю., Смирнова О.К., Яценко Р.И. Загрязнение геологической среды в районе промплощадок Джидинского вольфрамо-молибденового комбината и его влияние на экосистемы // Сергеевские Чтения (материалы Годичной сессии Научного Совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии). Вып. 4. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 352-356.
11. Tessier A., Campbell P. G., Bisson M. // Anal. Chem. 1979. 51. №7. – P. 844.
12. Yurgenson G.A. Geotecnogenesis problems.//J. Geosci. Res. N.E. Asia, 2004, N7 (1). – P. 92-96.