

УДК 502.52:669.3.013(470.55).

АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ХАЛЬКОФИЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В РАЙОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА

А. Э. Козлов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, д. 19., 119991, г. Москва, Российская Федерация, aleksey31099@yandex.ru

Представлены результаты исследования негативного влияния медеплавильного завода на природные среды. Определены химические элементы, характеризующиеся аномальными концентрациями. Показано, что аномальное содержание халькофильных элементов приходится преимущественно на верхние слои почвенного покрова. Выдвинуты предположения о главенствующих источниках техногенного загрязнения.

Ключевые слова: почвенный покров; техногенное загрязнение; медеплавильный комбинат; геохимические ряды ассоциаций.

ANTHROPOGENIC POLLUTION BY CHALCOPHILIC ELEMENTS IN THE AREA OF IMPACT OF COPPER SMELTING PLANT

A. E. Kozlov

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, Kosygina st, 19, 119334, Moscow, Russian Federation, aleksey31099@yandex.ru

The results of the study of the negative impact of the smelter on the natural environment are presented. Chemical elements characterized by anomalous concentrations are determined. It is shown that the anomalous content of chalcophilic elements falls mainly on the upper layers of soil cover. The assumptions about the main sources of anthropogenic pollution are put forward.

Keywords: soil cover; technogenic pollution; copper smelter; geochemical series of associations.

Актуальность работы состоит в том, что Карабашская техногенная геохимическая аномалия, образованная в результате продолжительной промышленной деятельности крупного медеплавильного завода, является уникальным полигоном для геохимических исследований.

Цель работы заключается в исследовании геоэкологических проблем на территории воздействия Карабашского медеплавильного комбината (г. Карабаш, Челябинская область) на основе изучения концентраций загрязняющих веществ в природных средах (твердый осадок снега, почвенный покров), в которых происходит накопление элементов.

Материалы и методы исследования. Пробоотбор снегового покрова проводился в январе 2022 г., согласно [0].

Пробоотбор почвы производился на глубину до 30 см, образцы почвы массой не менее 0,5 кг каждый отбирались из нескольких мест в каждом из генетических горизонтов, и из поверхностного слоя.

Точки отбора проб почвенного покрова располагались с учетом главенствующего направления ветра (преимущественно З, ЮЗ сектор) от источника загрязнения атмосферы — как пыления (такими источниками являются шлакоотвал и шламохранилище), так и источника выброса — это промплощадка медеплавильного завода. Всего было отобрано 16 проб почвы, 1 проба шлака и 1 проба шлама (рис. 1).

Аналитическое обеспечение исследований проб твердого осадка снега, почвенного покрова, шлака и шлама включает в себя определение 28 элементов на Учебно-исследовательском атомном реакторе ИРТ-Т НИИ ядерной физики при НИ ТПУ, методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Содержание ртути измерялось в почве, шлаке и шламе атомно-абсорбционным методом на анализаторе ртути «РА-915» с твердофазной приставкой «ПИРО-915+». Минеральный состав некоторых (наиболее интересных) проб определялся при помощи растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой «Bruker XFlash 4010») и рентгеновской дифрактометрии – Дифрактометр «Bruker D2 Phaser», находящиеся на базе учебно-научной лаборатории ОГ ИШПР «НИ ТПУ». Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием ПО Statistica 13.5.0.

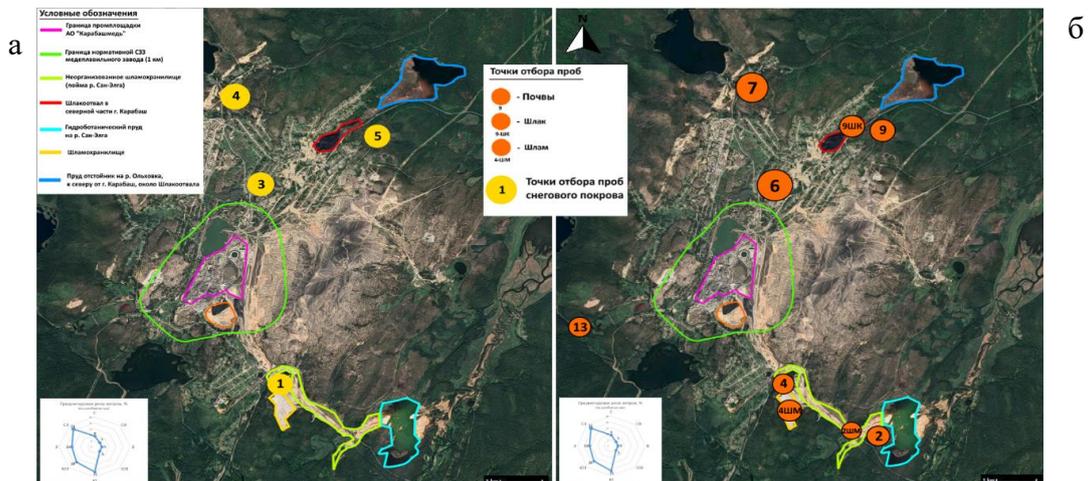


Рис. 1. Карта-схема отбора проб снегового покрова (а) и проб почвенного покрова, шлака и шлама (б) в районе негативного воздействия на окружающую среду Карабашского медеплавильного завода.

Результаты и обсуждение. По данным от ИНАА для 4 проб твердого осадка снега, рассчитаны кларки концентраций (*КК*) относительно кларка ноосферы (по Глазовским, 1982, 1988 [0, 0]). Затем построены геохимические ряды ассоциаций химических элементов (табл. 1). Аномальными (*КК*>100) являются: Sb, Au, Zn, As, Ba, три из которых являются халькофильными

Таблица 1

Геохимический ряд проб твердой фазы снега в зоне влияния медеплавильного завода

Среда отбора	Геохимический ряд
Твердая фаза сне- гового покрова	Sb ₆₆₄ —Au _{427,7} —Zn _{319,8} —As _{238,5} —Ba _{189,3} —Fe _{10,1} —Cr _{6,8} —Ca _{3,1} — Co _{3,1} —Tb _{2,4} —Sc _{1,8} —U _{1,3} —Yb _{1,3} —Ag _{0,7} —Ce _{0,6} —Hf _{0,6} —Nd _{0,6} — Na _{0,4} —Lu _{0,3} —Th _{0,3} —Rb _{0,1} —Ta _{0,1} —La _{0,1}

Также построены геохимические ряды для проб почвы – относительно кларковых значений химических элементов в верхней части континентальной земной коры, (по Григорьеву Н. А., 2009 [0]). В почвах сильно выделяются следующие элементы: Au, Ag, Sb, As, Hg, Zn, Ba (табл. 2).

Таблица 2

Геохимические ряды для почвы в зоне влияния медеплавильного завода – г. Карабаш и окрестности

Среда отбора	Геохимические ряды
Почва	Au _{86,1} — Ag _{57,2} — Sb _{56,2} — As _{43,9} — Hg _{35,4} — Zn _{23,2} — Ba _{16,4} — Cr _{4,7} — Fe _{2,0} — Co _{1,7} — Sc _{1,2} — Ca _{1,05} — Eu _{0,72} — Yb _{0,67} — Lu _{0,63} — Sr _{0,62} — Hf _{0,55} — Na _{0,52} — U _{0,48} — Sm _{0,46} — Tb _{0,41} — La _{0,38} — Nd _{0,36} — Ce _{0,35} — Br _{0,3} — Rb _{0,26} — Th _{0,25} — Ta _{0,23} — Cs _{0,17}

Из проведенной статистической обработки было выявлено, что распределение большинства элементов в почвах не соответствует нормальному закону распределения, наблюдается логнормальное распределение. Кластерный анализ для определения группировки химических элементов показал 2 группы наиболее значимых геохимических ассоциаций элементов: 1-я: Br-Fe-Zn-As; 2-я: Ba-Hg-Sb-Au, где большая часть элементов, имеют также и наиболее высокие *КК*, они также в основном халькофильные (по классификации В. М. Гольдшмидта, 1930) [0], что свидетельствует о вкладе источников загрязнения медеплавильного производства в аномальные концентрации на территории исследования.

Корреляционный анализ для образцов почв по коэффициенту *r*-Пирсона с построением по его результатам графов геохимических ассоциации

показал, что наиболее сильные зависимости (значения больше 0,7) присутствуют у халькофильных элементов.

Для непараметрических тестов Колмогорова-Смирнова и Манна-Уитни, обнаружены совпадающие элементы в обоих тестах для почв — это Ва и As.

На рентгенофазовом анализе исследовались наиболее показательные пробы с наибольшими содержаниями халькофильных элементов. Проба верхнего слоя почвы из частного сектора г. Карабаш в больших количествах содержит следующие минералы: магнизиальная роговая обманка (железосодержащая), железосодержащий клинохлор, альбит и кварц, эпидот, и в меньших – цинковудвардит (цинк, алюминий, сера), алюмосиликат меди и натрия, магнетит (железо), пирит (железо, сера, мышьяк), результаты представлены на рис. 2.

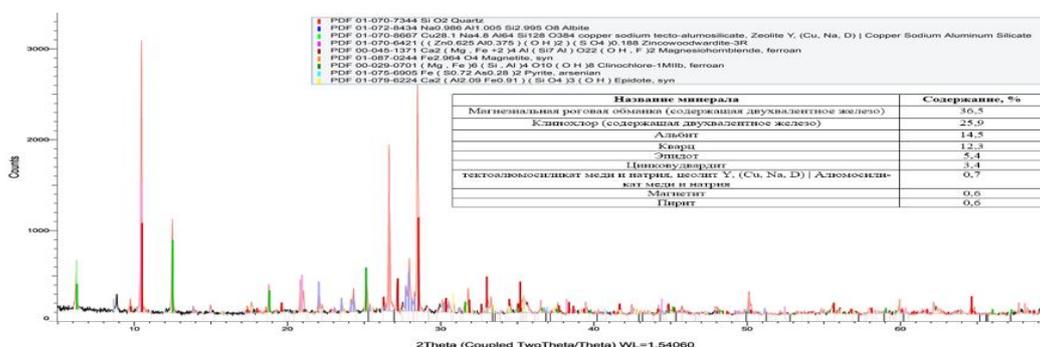


Рис. 2. Рентгенограмма с результатами анализа пробы почвы в частном секторе г. Карабаш

Электронная микроскопия показала, что данная проба состоит из множества различных частиц и вкраплений (рис. 3), наиболее интересные содержат свинец с различными примесями (в основном серы), такие частицы вероятнее всего, оказались в почве в результате атмосферного осаждения пыли, выброшенной в атмосферный воздух медеплавильным заводом.

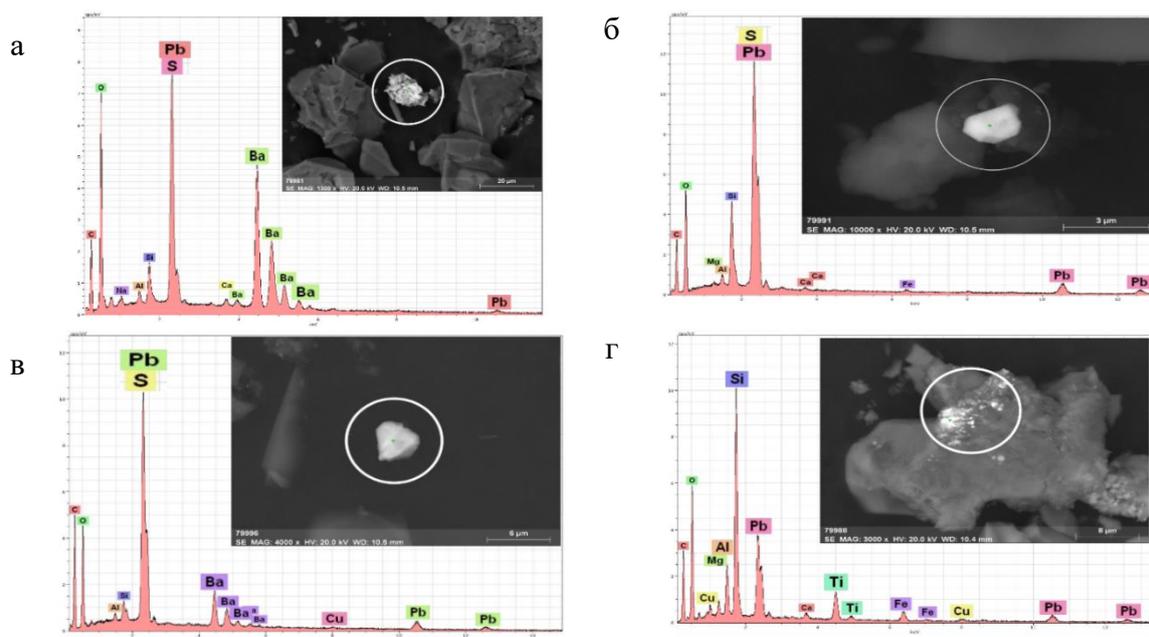


Рис. 3. Результаты электронной микроскопии почвы в частном секторе г. Карабаш – в зоне влияния медеплавильного завода, Ва-частица с примесью Pb-S? (а), Pb-частица (б), Pb-частица (в), Вкрапление Pb с примесями Ti-Al-Fe-Cu на частице алюмосиликата (г).

Распределения элементов в вертикальных колонках почв рассматривались в наиболее показательных точках пробоотбора, в непосредственной близости от крупных техногенных источников загрязнения: в пробах почвенного покрова около шламоохранилища, в частном секторе города Карабаш (ближайшая точка к промплощадке медеплавильного завода), около шлакоотвала. Во всех перечисленных точках отмечается схожая картина: в верхних слоях почвы содержания халькофильных элементов многократно превышают как кларковые значения содержаний для верхней коры земли (по Н. А. Григорьеву, 2009 [0]), так и значения ПДК (для близких к нейтральным и нейтральным (суглинистым и глинистым) почвам) [0]. С увеличением глубины содержания этих элементов значительно уменьшаются, достигая минимальных значений (рис 4).

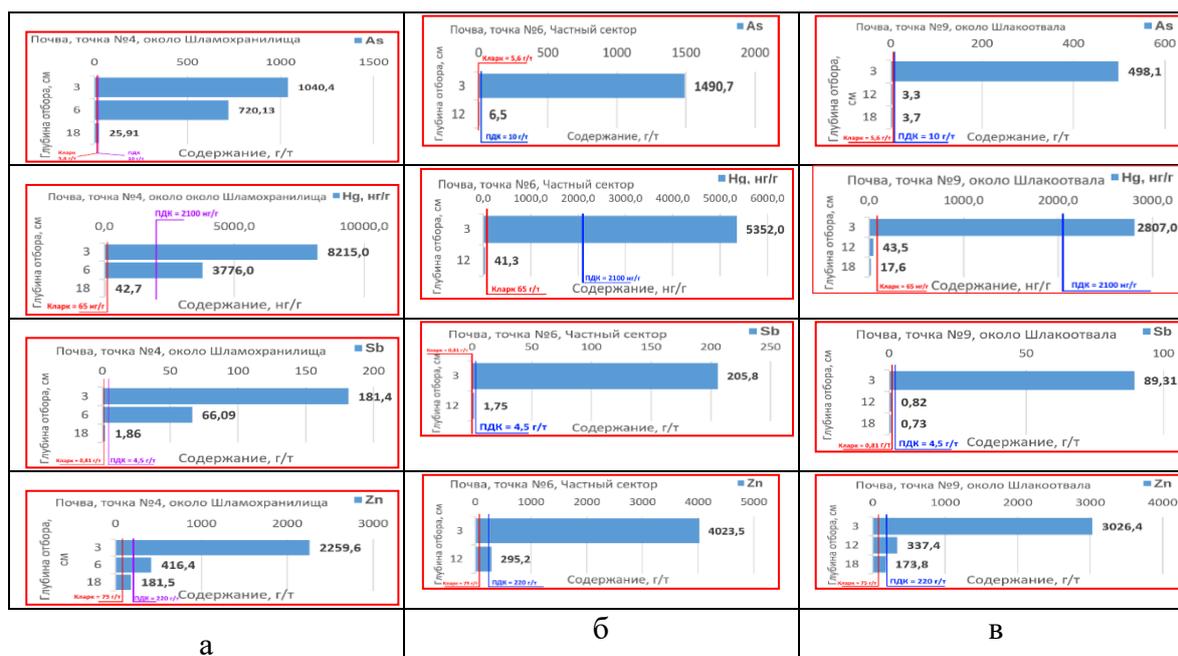


Рис. 4. Распределения химических элементов в вертикальной колонке почвы, в точке № 4 вблизи Шламохранилища (а), в частном секторе города Карабаш (б), к северо-востоку от г. Карабаш – в лесном массиве около шлакоотвала (в).

Закключение. Основным источником загрязнения атмосферного воздуха, ПЫЛЬ из которого осаждается на снеговой покров, является атмосферное осаждение выбросов с промплощадки медеплавильного завода и локальные открытые площадки хранения отходов производства ограниченным радиусом пылевого воздействия.

В твердом осадке снегового покрова выделяются элементы халькофильной группы (Zn, Sb, Au, As).

Наибольшие кларки концентрации в почвах района исследования наблюдаются для Au, Ag, Sb, As, Hg и Zn.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что исследуемые пробы почвы представлены различными минералами. Многие из них имеют в своем составе различные халькофильные и другие, ассоциированные с медью химические элементы.

По данным электронной сканирующей микроскопии, в пробах почвы были обнаружены разнообразные частицы с высоким содержанием тяжелых металлов и халькофильных элементов.

Изучение вертикального распределения содержания элементов показало значительное снижение концентраций с увеличением глубины отбора.

Библиографические ссылки

1. Щербатов А. Ф., Рапута В. Ф., Турбинский В. В., Ярославцева Т. В. Оценка загрязнения атмосферного воздуха пылью по данным снегосъёмки на основе реконструкции полей выпадений // Анализ риска здоровью. 2014. № 2. С. 42-47.
2. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высш. Шк., 1988. 328 с.
3. Глазовский Н. Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М., 1982. С. 86-95.
4. Григорьев Н. А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
5. Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente. // Naturwissenschaften. 1930. Vol 18. P. 999-1013.
6. СанПин 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», 2021.