
ПРИКЛАДНАЯ
МИНЕРАЛОГИЯ

**ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ Zn, Pb И Cd В ПОЧВАХ И ТЕХНОГЕННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ РАЙОНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШААБЕТ-ЭЛЬ-ХАМРА, АЛЖИР**

© 2020 г. Р. Омара¹, *, д. чл. М. В. Чарыкова¹, О. В. Волина¹, Е. Л. Фокина¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: omaralya913@gmail.com

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 09.04.2020 г.

Принята к публикации 10.04.2020 г.

Исследованы пробы почв и техногенных отложений (отвалов) на территории, подвергающейся воздействию комбината по обогащению цинковой руды месторождения Шаабет-эль-Хамра. Методом последовательной экстракции определены следующие подвижные формы Zn, Pb и Cd: водорастворимая, слабосорбированная или ионообменная (экстрагируемая раствором хлорида бария), окисляемая (экстрагируемая раствором пирофосфата натрия), связанная с карбонатами (экстрагируемая ацетатным буферным раствором). Установлено, что наиболее подвижные формы (водорастворимая и ионообменная) характерны для кадмия. Для цинка преобладающей является окисляемая форма, для свинца – окисляемая и форма, связанная с карбонатами.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почвы, отвалы, цинк, свинец, кадмий, постадийная экстракция

DOI: 10.31857/S0869605520030065

ВВЕДЕНИЕ

Объектом исследования является территория вблизи горно-обогатительного комбината, расположенного в северо-восточной части Алжира вблизи города Айн Азель. С 1978 г. сырьем для обогащения служила свинцово-цинковая руда месторождения Херзет Юсеф, эксплуатация которого была прекращена в 1991 г. в связи с аварийным прорывом воды в шахту. С 1991 по 1994 г. и с 2005 г. по настоящее время на обогащение поступает цинковая руда месторождения Шаабет-эль-Хамра.

Отходы предприятия, содержащие тяжелые металлы, складываются на открытом воздухе. Всего к 2016 г. было накоплено около 2160000 т твердых отходов, которые образуют отвалы площадью 7.2 га. В предыдущей работе (Омара и др., 2020) нами были охарактеризованы поверхностный слой отвалов и почв территории, подвергающейся воздействию комбината, определен их минеральный состав и степень загрязнения тяжелыми металлами. Показано, что практически на всей изученной территории, за исключением небольшого участка в предгорье, имеет место превышение нормативных показателей по цинку, свинцу и кадмию, пространственное распределение содержания этих элементов носит сходный характер, а источником загрязнения являются отвалы и жидкие отходы горно-обогатительного комбината.

Для оценки состояния окружающей среды необходимы знания не только о валовых концентрациях химических элементов-загрязнителей, но и характеристика их по-

движности и доступности для живых организмов, т.е. сведения о формах их нахождения. Одним из методов, наиболее часто применяемых для этой цели, является метод последовательной экстракции (называемый также методом последовательного выщелачивания, методом фазового химического анализ и методом постадийных вытяжек). Схемы проведения последовательной экстракции довольно многочисленны, выбор оптимальной схемы определяется особенностями исследуемого объекта, а также набором определяемых элементов. Обзор зарубежной и отечественной литературы, посвященной использованию схем последовательного экстрагирования различных химических элементов из почв и донных отложений, выявил сходные и близкие по содержанию процесса экстракции стадии с применением реактивов, иницирующих одни и те же химические процессы при взаимодействии с пробой.

В работе В.А. Кузнецова и Г.А. Шимко (1990), где приведен наиболее полный в отечественной литературе обзор и критический анализ методов последовательного выщелачивания, существовавших к тому времени, предложена схема для выделения форм нахождения Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Sr, Zn в почвах. Весьма распространен среди отечественных геохимиков метод определения форм тяжелых металлов Pb, Sn, Cu, Ni, Co, Cd в донных осадках, разработанный Н.И. Разенковой и Т.В. Филипповой (1984). В работе А.В. Филгуэрас и соавторов (Filgueiras et al., 2002) проведен обзор наиболее известных методов экстракции тяжелых металлов из почв и донных осадков, применяемых зарубежными авторами в период с 1973 по 2000 г. К их числу относится схема последовательной экстракции, предложенная для определения форм нахождения Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn в осадочных горных породах (Tessier et al., 1979).

Практически во всех схемах фракцию органических веществ предлагается экстрагировать раствором H_2O_2 или $Na_4P_2O_7$, фракцию легкосорбированных ионов – раствором $BaCl_2$ или $MgCl_2$. Для определения форм, связанных с карбонатами, советуют применять ацетатный буферный раствор (а также другие растворы, содержащие уксусную кислоту или ее соли). Часто используемыми реагентами являются растворы гидроксиламина и соляной кислоты различных концентраций (для экстрагирования ионов металлов, закрепленных оксидами Fe и Mn). Для определения водорастворимых форм иногда используется вода в смеси с этиловым спиртом.

Более поздний обзор методов последовательного выщелачивания можно найти в коллективной монографии (Химический анализ..., 2016). Там же охарактеризованы основные формы нахождения химических элементов, извлекаемые на каждой стадии.

Водорастворимая форма. В водорастворимую фракцию переходят наиболее подвижные и биологически доступные формы элементов. Их источниками могут быть, во-первых, поровые воды, где элементы присутствуют в растворенной форме в виде ионов и комплексных соединений. Во-вторых, в условиях аридного климата это могут быть и водорастворимые минералы, которые формируются на испарительном барьере (гипс, галит и т.д.). В-третьих, сульфатсодержащие минералы, образующиеся при окислении сульфидсодержащих отходов горнодобывающей промышленности. Поскольку объект исследования находится в зоне аридного климата и подвержен влиянию комбината по обогащению сульфидных руд, последняя форма очень важна.

Ионообменная форма. Эта форма извлекается за счет реакций ионного обмена и считается слабосорбированной, т.е. также весьма подвижной. С учетом того, что интересующие нас загрязнители – цинк, свинец, кадмий – присутствуют изученных пробах в минеральной или сорбированной форме в степени окисления $2+$, целесообразно использовать для извлечения катионообменной формы раствор соли Mg или Ba.

Окисляемая форма. Эта форма, для извлечения которой применяются растворы окислителей (например, H_2O_2 или $Na_4P_2O_7$), часто называется формой, связанной с органическим веществом. Действительно, на этой стадии происходит разложение органического вещества, содержащегося в пробах и, следовательно, в растворенную форму переходят высвобождающиеся формы химических элементов. Однако в эту же

фракцию могут переходить и сульфиды, если они присутствуют в разлагаемых пробах. Именно поэтому в настоящей работе мы предпочитаем использовать термин “окисляемая форма”, а не “форма, связанная с органическим веществом”, т.к. в исследуемых нами пробах присутствуют и органическое вещество, и сульфиды.

Форма, связанная с карбонатами. В эту фракцию переходят элементы, входящие в состав карбонатов или ассоциированные с ними в результате соосаждения или адсорбции. Поскольку, как показало определение минерального состава проб почв и техногенных отложений (Омара и др., 2020), в их состав входят карбонаты, данная форма также представляет интерес.

Перечисленные формы нахождения химических элементов в почвах и техногенных отложениях являются наиболее подвижными и, следовательно, их определение особенно важно для оценки потенциальной биодоступности и токсичности элементов. Поэтому именно им было уделено главное внимание в проведенном исследовании. Другие стадии последовательного выщелачивания – например, восстанавливаемая, остаточная или полное разложение (Химический анализ..., 2016), анионообменная (Сергеев и др., 2015; Коршунова и др., 2017) в настоящей работе не применялись.

Одним из недостатков метода последовательной экстракции является перекрытие выделяемых фракций (Химический анализ..., 2016). Так как исследуемые природные объекты являются сложными гетерогенными и многокомпонентными системами, применяемые реагенты не обладают абсолютной селективностью. Этот недостаток проявил себя и в настоящей работе – например, как уже отмечалось, окисляемая фракция включала в себя формы химических элементов, связанные как с сульфидами, так и с органическим веществом. Поэтому для интерпретации полученных результатов пробы дополнительно изучались с помощью термического анализа.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью оценки загрязнения окружающей среды на территории, примыкающей к обогатительному комбинату, в октябре 2018 года были отобраны пробы почв и рыхлых отложений в 38 точках. Схема отбора проб публиковалась ранее (Омара и др., 2020).

Почвы были классифицированы по международной классификации IUSS Working Group WRB (Омара и др., 2020). Почвы, находящиеся под естественной растительностью (предгорья) были отнесены к группам *Petric Calcisols (Loamic)*, *Haplic Calcisols (Yermic)* и *Lithic Leptosols*. Среди изученных проб преобладают почвы группы *Calcisols*, куда входят почвы с существенным накоплением вторичного карбоната кальция. *Calcisols* широко распространены в аридных и семиаридных областях и в основном приурочены к карбонатным материнским породам. Группа *Leptosols* занимает подчиненное положение и объединяет почвы на плотных породах и сильно каменистые почвы. Пахотные почвы в пределах района исследования представлены *Petric Calcisols (Loamic, Aric)* и *Haplic Calcisols (Yermic, Aric)*.

Рыхлые поверхностные отложения на территории, прилегающей к обогатительному комбинату, могут быть отнесены к группе *Technosols* (IUSS Working Group WRB, 2015), которая объединяет, в частности, почвы, сформированные на промышленных отходах (производственном шламе, шлаках, отвалах).

Химический анализ выполнялся рентгено-спектральным флуоресцентным методом. Для определения минерального состава проб рыхлых отложений была использована порошковая рентгенография (полнопрофильный анализ методом Ритвельда). Результаты для всех проанализированных проб приведены в нашей предыдущей работе (Омара и др., 2020). Там же показано, что практически на всей изученной территории, за исключением небольшого участка в предгорье, имеет место превышение нормативных показателей по цинку, свинцу и кадмию, причем пространственное распределение содержаний этих элементов носит сходный характер. Поэтому именно Zn, Pb

Таблица 1. Схема постадийной экстракции
Table 1. Sequential extraction procedure

Порядок извлечения	Формы нахождения элементов	Экстрагенты (М – молярная концентрация, N – нормальная концентрация), соотношение твердой и жидкой фаз
1	Водорастворимые соединения	Дистиллированная вода, Т : Ж 1 : 25
2	Легко сорбированные ионообменные формы	1N раствор BaCl ₂ , Т : Ж 1 : 10
3	Окисляемые формы	Пирофосфатная вытяжка 0.1 M раствор Na ₄ P ₂ O ₇ , Т : Ж 1 : 20
4	Формы, связанные с карбонатными соединениями	Ацетатно-буферная смесь 1N раствор NaOH + 1N раствор CH ₃ COOH + H ₂ O в соотношении 1 : 2 : 7, Т : Ж 1 : 20

и Cd были выбраны для определения форм их нахождения методом последовательной экстракции. При этом за основу была взята схема постадийной экстракции, апробированная ранее (Сергеев и др., 2015; Коршунова и др., 2017). Аналогичная схема, использованная в настоящей работе, представлена в табл. 1. Для проведения эксперимента были выбраны 14 проб, относящихся к разным участкам исследуемой территории, отличающихся по минеральному составу и содержанию элементов-загрязнителей. Эти пробы были отобраны в 10 точках, в 8 из которых отбор производился из верхнего слоя (до 20 см), а для двух точек (№№ 20 и 87) были взяты несколько проб с разной глубины (до 80 см). Характеристика проб, выбранных для последовательной экстракции, дана в табл. 2. Эти же пробы были исследованы методом комплексного термического анализа на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter. Последовательная экстракция (в двукратной повторности) выполнялась в лаборатории ресурсного центра “Методы анализа состава вещества” Научного парка СПбГУ. Там же анализировались полученные вытяжки методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE-9000.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты последовательной экстракции различных форм цинка, свинца и кадмия представлены в табл. 3 и на рис. 1. Как видно на рис. 1, а, водорастворимая форма составляет для большинства проб доли процента, за исключением кадмия в точках 20 (площадка сброса жидких отходов) и 87 (более старые техногенные отложения), причем в точке 20 высокое содержание водорастворимой формы Cd наблюдается только для одной пробы, отобранной на глубине 50 см. Возможно, такая закономерность связана с присутствием гипса в минеральном составе пробы, причем, как следует из табл. 2, именно в пробе 20–2 его содержание максимально. Обращает на себя внимание также заметная (более 1% от общего содержания) доля водорастворимого цинка в пробе 6. Однако, как следует из табл. 2, эта проба, отобранная на пастбище, отличается наиболее низким валовым содержанием цинка из всех исследованных проб и, соответственно, концентрация Zn в водной вытяжке также очень низкая, что увеличивает влияние погрешности определения.

При взгляде на рис. 1, б видно, что и в случае ионообменной формы наибольшим содержанием отличается кадмий (в тех же точках 20 и 87), причем концентрация по-

Таблица 2. Характеристика проб почв и техногенных отложений
Table 2. Characteristics of samples of soils and technogenic deposits

№ точки наблюдения	Функциональная группа проб	Минеральный состав (мас. %)*	Содержание элемента, ppm		
			Zn	Pb	Cd
6	Пастбище, предгорье	Доломит 65 Кварц – 3 Мусковит и/или иллит – 23 Каолинит – 9	1.2×10^2	1.5×10^1	<5
14	Территория завода	Кальцит – 21 Доломит – 42 Кварц – 17 Мусковит и/или иллит – 8 Каолинит – 4 Гипс – 2 Сфалерит -1 Смитсонит – 1	2.2×10^4	2.4×10^3	1.0×10^2
20-1	Площадка сброса жидких отходов	Кальцит – 4 Доломит – 47 Кварц – 7 Мусковит и/или иллит – 11 Каолинит – 3 Гипс – 2 Сфалерит – 12 Пирит – 2 Марказит – 6 Смитсонит – 4 Церуссит – 2	1.6×10^5	3.5×10^4	6.6×10^2
20-2 (глубина 50 см)		Доломит – 52 Кварц – 6 Мусковит и/или иллит – 7 Каолинит – 3 Полевой шпат – 5 Гипс – 12 Сфалерит – 8 Пирит – 2 Марказит – 5 Смитсонит – 3 Церуссит – 1	1.2×10^5	2.4×10^4	4.7×10^2
20-3 (глубина 80 см)		Кальцит – 38 Доломит – 16 Кварц – 22 Мусковит и/или иллит – 12 Каолинит – 5 Гипс – 2 Полевой шпат – 13	6.7×10^3	1.6×10^3	3.4×10^1
22	Пастбище, предгорье	Кальцит – 16 Доломит – 26 Кварц – 27 Мусковит и/или иллит – 14 Каолинит – 4 Полевой шпат – 8 Гипс – 2 Марказит – 2	2.3×10^3	4.3×10^2	1.0×10^1
29	Пашня	Кальцит – 29 Доломит – 12 Кварц – 30 Мусковит и/или иллит – 12 Каолинит – 7 Полевой шпат – 10	9.9×10^2	2.2×10^2	5.8

Таблица 2. Окончание

№ точки наблюдения	Функциональная группа проб	Минеральный состав (мас. %)*	Содержание элемента, ppm		
			Zn	Pb	Cd
1'	Отвалы	Доломит – 88 Гипс – 4 Сфалерит – 4 Марказит – 4	4.8×10^3	3.2×10^2	1.1×10^1
39	Отвалы	Кальцит – 1 Доломит – 87 Гипс – 3 Пирит – 2 Марказит – 3 Гетит – 2 Гексагидрит – 2	6.1×10^3	3.1×10^2	1.5×10^1
87-1	Отвалы	Доломит – 90 Гипс – 4 Пирит – 3 Марказит – 2	1.3×10^4	5.3×10^2	2.8×10^1
87-2 (глубина 50 см)		Доломит – 85 Кварц – 2 Гипс – 3 Пирит – 5 Марказит – 5	2.5×10^4	1.0×10^3	4.4×10^1
87-3 (глубина 80 см)		Доломит – 90 Гипс – 3 Пирит – 5 Марказит – 5	1.5×10^4	6.5×10^2	3.4×10^1
Шаабетель-Хамра	Территория вблизи шахты	Кальцит – 29 Доломит – 6 Кварц – 56 Мусковит и/или иллит – 4 Каолинит – 3	6.7×10^2	5.6×10^1	<5
Город Айн Азель	Населенный пункт	Кальцит – 9 Доломит – 15 Кварц – 59 Мусковит и/или иллит – 8 Каолинит – 4 Полевой шпат – 3 Гипс – 1	6.5×10^2	1.3×10^2	5.6

Примечание. * Указаны минералы, содержание которых не ниже 1%.

движной формы достигает 20–22% от его валового содержания. По-видимому, кадмий присутствует здесь в качестве легко сорбируемой примеси в доломите, откуда он легко извлекается за счет ионного обмена раствором соли двухвалентного металла (в нашем эксперименте бария). Для остальных проб содержание всех трех элементов в ионообменной форме незначительно.

Окисляемая форма, доли которой можно видеть на рис. 1, в, играет значительно более важную роль для цинка и свинца, чем две предыдущие формы. Так, в точке 87 на всех глубинах отбора доля окисляемой формы от общего содержания Zn составляет около 20%. Как уже было сказано, эту форму часто называют связанной с органическим веществом, однако в случае сульфидсодержащих образцов она включает также неокисленные сульфидные минералы. Как следует из табл. 2, в минеральном составе проб 14, 20, 22, 1', 39 и 87 присутствуют сульфидные минералы. В пробах, отобранных

Таблица 3. Доли подвижных форм химических элементов (%)**Table 3.** Fractions of mobile forms of elements (%)

Номер точки	Водорастворимая форма	Слабосорбированная, ионообменная форма	Окисляемая форма	Форма, связанная с карбонатами
Цинк				
6	1.1	0.0	0	0
14	0.04	0.13	8.3	1.4
20(1)	0.004	0.04	2.3	1.2
20(2)	0.17	0.27	4.4	0.25
20(3)	0.09	0.13	7.3	1.6
22	0.39	0.0	7.0	1.0
29	0.41	0.0	4.9	0.35
1'	0.03	0.24	1.1	0.93
39	0.24	0.47	14	6.7
87(1)	0.41	0.67	20	3.3
87(2)	0.22	0.49	21	2.5
87(3)	0.38	0.78	20	3.1
Город	0.0	0.0	6.2	0.71
Шахта	0.28	0.0	4.3	2.2
Свинец				
6	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	19	2.8
20(1)	0.0	0.17	34	19
20(2)	0.01	0.83	38	0.0
20(3)	0.0	0.0	8.3	0.0
22	0.31	0.0	10	0.0
29	0.0	0.0	4.8	0.0
1'	0.0	0.0	18	0.0
39	0.0	0.0	2.4	0.0
87(1)	0.0	0.0	15	9.0
87(2)	0.0	0.0	12	7.4
87(3)	0.0	0.0	13	9.3
Город	0.0	0.0	0.0	0.0
Шахта	0.0	0.0	0.0	0.0
Кадмий				
6	0.0	0.0	0.0	0.0
14	0.0	0.0	4.1	0.0
20(1)	0.0	1.5	2.4	1.6
20(2)	1.4	5.7	2.3	0.0
20(3)	0.0	0.0	3.5	0.0
22	0.0	0.0	3.5	0.0
29	0.0	0.0	0.0	0.0
1'	0.0	0.0	0.0	0.0
39	0.0	0.0	4.5	0.0
87(1)	2.7	20	4.9	0.0
87(2)	3.2	22	4.6	0.0
87(3)	3.0	22	4.6	0.0
Город	0.0	0.0	0.0	0.0
Шахта	0.0	0.0	0.0	0.0

на сельскохозяйственных землях (29), в предгорье, вдали от источника техногенного загрязнения (6) и на территории города Айн Азель, сульфидных минералов не найдено. Очевидно, в этом случае Zn, Pb, Cd находятся сорбированной форме, в том числе связанной с органическим веществом. В этих пробах доля окисляемой формы не столь велика – до 6% от общего содержания элементов.

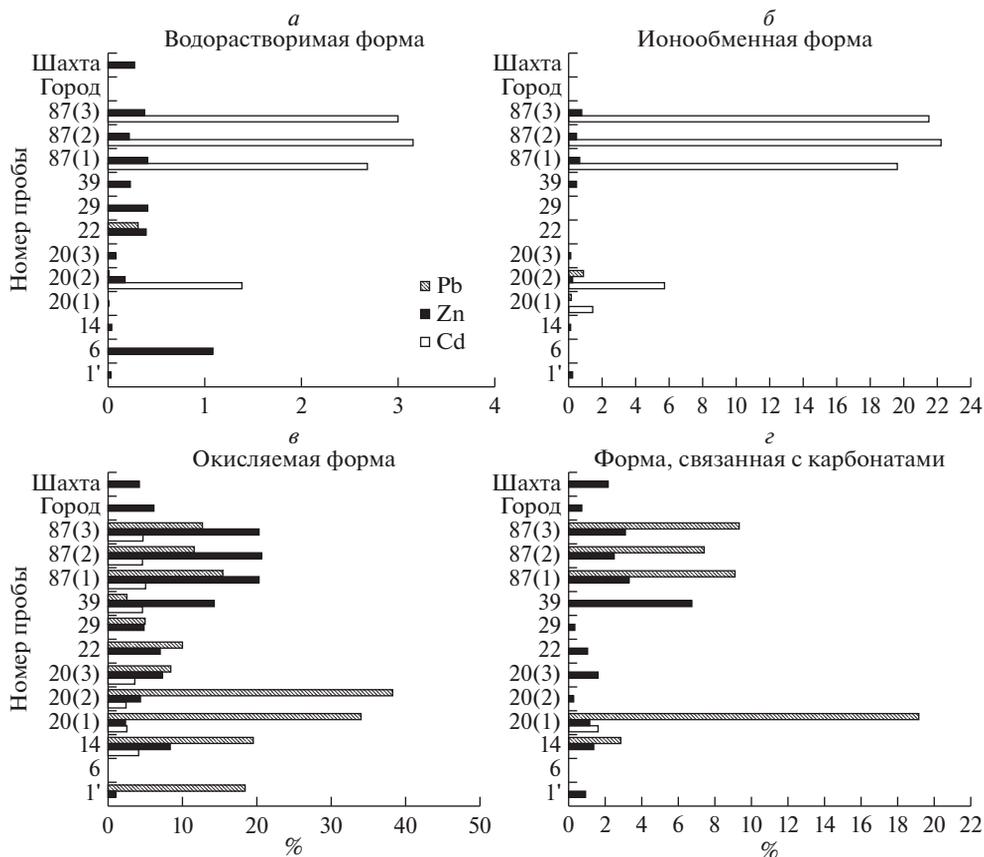


Рис. 1. Доли подвижных форм химических элементов (%).

Fig 1. Fractions of mobile forms of elements (%).

Особенно важную роль окисляемая форма играет для свинца. Общее содержание свинца в исследуемых пробах на 1–2 порядка ниже содержания цинка, но при этом в пробах, отобранных на территории завода, на участках сброса жидких отходов и недавних техногенных отложений (точки 14, 20, 1'), преобладающей для него является именно окисленная форма – ее доля от общего содержания Pb варьирует в пределах 18–38%. Следует отметить, что, хотя в минеральном составе изучаемых проб методом рентгенофазового анализа галенит не был обнаружен, в руде, поступающей на комбинат, и в продукте ее обогащения PbS был определен. Вероятно, при техногенном загрязнении данной территории свинец частично поступает в окружающую среду именно в виде сульфида.

Наконец, последняя из определенных нами подвижных форм – форма, связанная с карбонатными минералами, экстрагируемая ацетатным буферным раствором. Как следует из табл. 3 и рис. 1, эта форма в наибольшей степени характерна для свинца и составляет до 19% от общего его содержания. В некоторых пробах (20-1, 20-2) в ходе рентгенофазового анализа были обнаружены карбонаты свинца и цинка – церуссит и

смитсонит. Кроме того, Pb^{2+} и Zn^{2+} могут входить в качестве примесных катионов в состав доломита и кальцита, характерных для всех проб исследуемой территории.

К сожалению, определение суммарного органического вещества в исследуемых пробах методом сухого озоления осложняет присутствие в них сульфидов. С целью раздельной оценки происходящих при нагревании процессов окисления органического вещества и сульфидов, был выполнен комплексный термический анализ исследованных проб. В качестве примера результаты КТА приведены на рис. 2 и 3. На рис. 2 представлены термограммы для четырех техногенных проб: это три пробы, отобранные с разных глубин в наиболее загрязненной точке сброса жидких отходов (точка 20, рис. 2, а–в), и проба более старых техногенных отложений (точка 87, поверхностный слой, рис. 2, г). Как можно видеть на рис. 1, именно для этих двух точек характерны наибольшие содержания Zn, Pb и Cd в подвижных формах. При этом для точки 20 (более свежее поверхностное техногенное загрязнение) наблюдаются существенные отличия в формах нахождения исследуемых элементов в зависимости от глубины отбора, а в точке 87 картина достаточно равномерная, поэтому здесь приведена только термограмма для поверхностного слоя. Для проб, отобранных в этой точке на глубине 20, 50 и 80 см, результаты термического анализа сходны. На рис. 3 можно видеть результаты термического анализа почв: проба 6, отобранная в предгорье и наименее загрязненная тяжелыми металлами (рис. 3, а) и проба 29, отобранная на сельскохозяйственной территории (рис. 3, б). Рассмотрим эти рисунки более подробно.

В минеральном составе проб техногенных отложений присутствует гипс. Очевидно, именно дегидратации гипса отвечают эндотермические эффекты, максимумы которых имеют место при 140–155 °С (рис. 2 и 3, б) в соответствии с данными (Устинова и др., 2012). Максимальная потеря массы наблюдается для пробы 20-2, что согласуется с данными рентгенофазового анализа – наибольшее содержание гипса (12%) отмечается именно в пробе 20-2. Более ранний эндотермический эффект (около 100 °С) на термограммах почв (рис. 3) отвечает небольшой потере массы за счет удаления гигроскопической воды.

Наибольший интерес представляют заметные экзотермические эффекты на термограммах всех образцов техногенных отложений (рис. 2). Поскольку термический анализ проводился в атмосфере воздуха, эти эффекты видимо связаны с окислением органического вещества и сульфидов, присутствующих в пробах, причем разделить эти два процесса очень сложно (рис. 2, а, в). По литературным данным, сульфиды железа окисляются при относительно низких температурах – до 550–600 °С (Орлов, 2006) или до 550–650 °С (Чепуштанова, 2009), т.е. примерно в том же интервале, в котором проводят озоление органического вещества почв. Согласно данным (Boyanov et al., 2014) пик этого процесса соответствует температуре около 485 °С. Термическое окисление сфалерита происходит при более высоких температурах – 650–850 °С (Гуляева и др., 2018) или 650–900 °С (Dimitrov, Bonev, 1986); согласно данным (Boyanov et al., 2014) максимуму экзотермического эффекта термического окисления ZnS соответствует температура 734–743 °С. Именно в этом интервале имеют место экзотермические эффекты на термограммах образцов 20-1 и 20-2 и именно в этих образцах наблюдаются максимальные содержания сфалерита (табл. 2). Более низкотемпературные экзотермические эффекты на термограммах тех же образцов, а также образца 87-1 (в интервале около 400–550 °С) вероятно отвечают окислению сульфидов железа. Из табл. 2 видно, что в этих пробах присутствуют пирит и марказит.

Более протяженные по температуре (200–550 °С) экзотермические эффекты на термограммах проб 20-3 (отобрана на глубине 80 см) и 29 (сельскохозяйственная территория) (рис. 2, в и 3, б), вероятно отвечают окислению органического вещества, и имен-

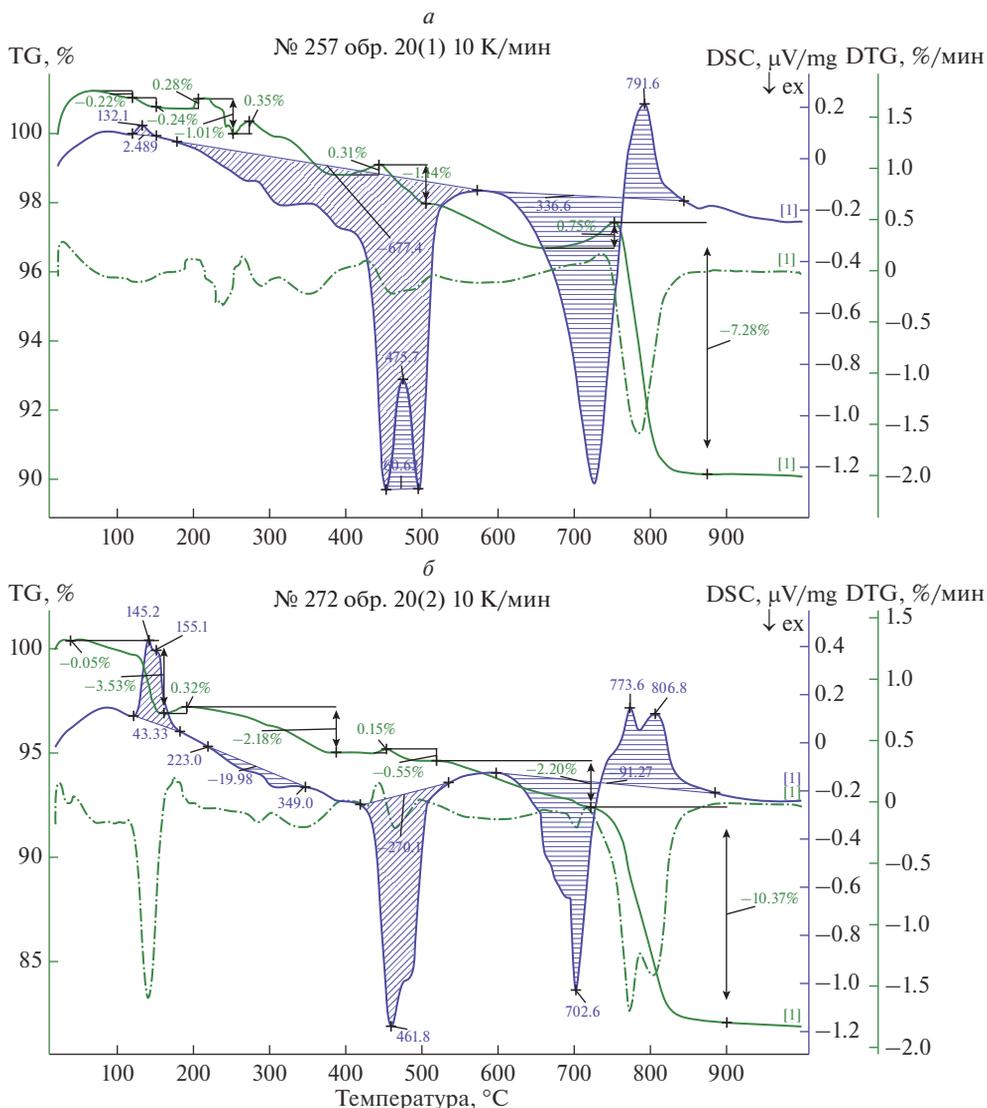


Рис. 2. Результаты термического анализа (кривые ТГ, ДТГ и ДСК) проб техногенных отложений, отобранных в точках 20 (*a-в*) и 87 (*з*).

Fig. 2. Results of the thermal analysis (TG, DTG, and DSC curves) of sediment samples 20 (*a-в*) and 87 (*з*).

но с ним связана окисляемая форма свинца, цинка и кадмия в этих пробах. Общее содержание органического вещества в пробе 29 составляет 2.65%, его окисление характеризуется тремя экзотермическими эффектами с максимумами при 339, 436 и 509 °С. Согласно опубликованным данным (Маслова и др., 2014; Изосимов, 2016), экзотермические эффекты в интервале 200–400 °С связаны со сгоранием так называемого “молодого” органического вещества, представленного гуминовыми кислотами, молекулы которых содержат, в основном, периферическую часть боковых алифатических цепочек. При более высоких температурах (400–600 °С) происходит отщепление

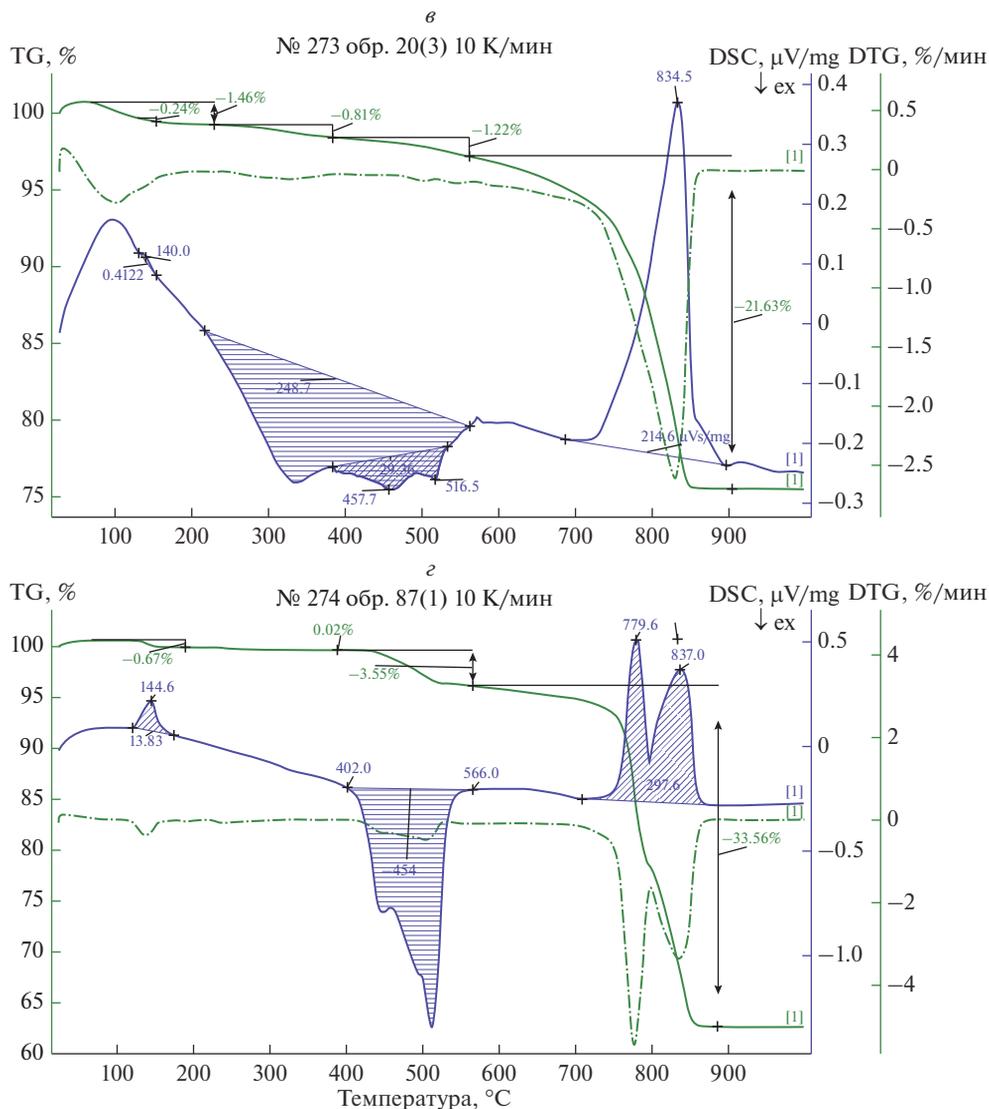


Рис. 2. Окончание

более устойчивых функциональных групп, а также отдельных циклов и ароматических колец.

Отличается от прочих проба б (рис. 3, а). На ее термограмме в обсуждаемом интервале температур наблюдается эндотермический эффект с потерей массы гигроскопической воды (107 °С), небольшой экзотермический эффект с максимумом при 233 °С (возможно, окисление органического вещества) и эндотермический эффект с максимумом 510 °С, вероятно, связанный с удалением конституционной воды в структуре каолинита (Евтушенко и др., 2012; Маслова и др., 2014).

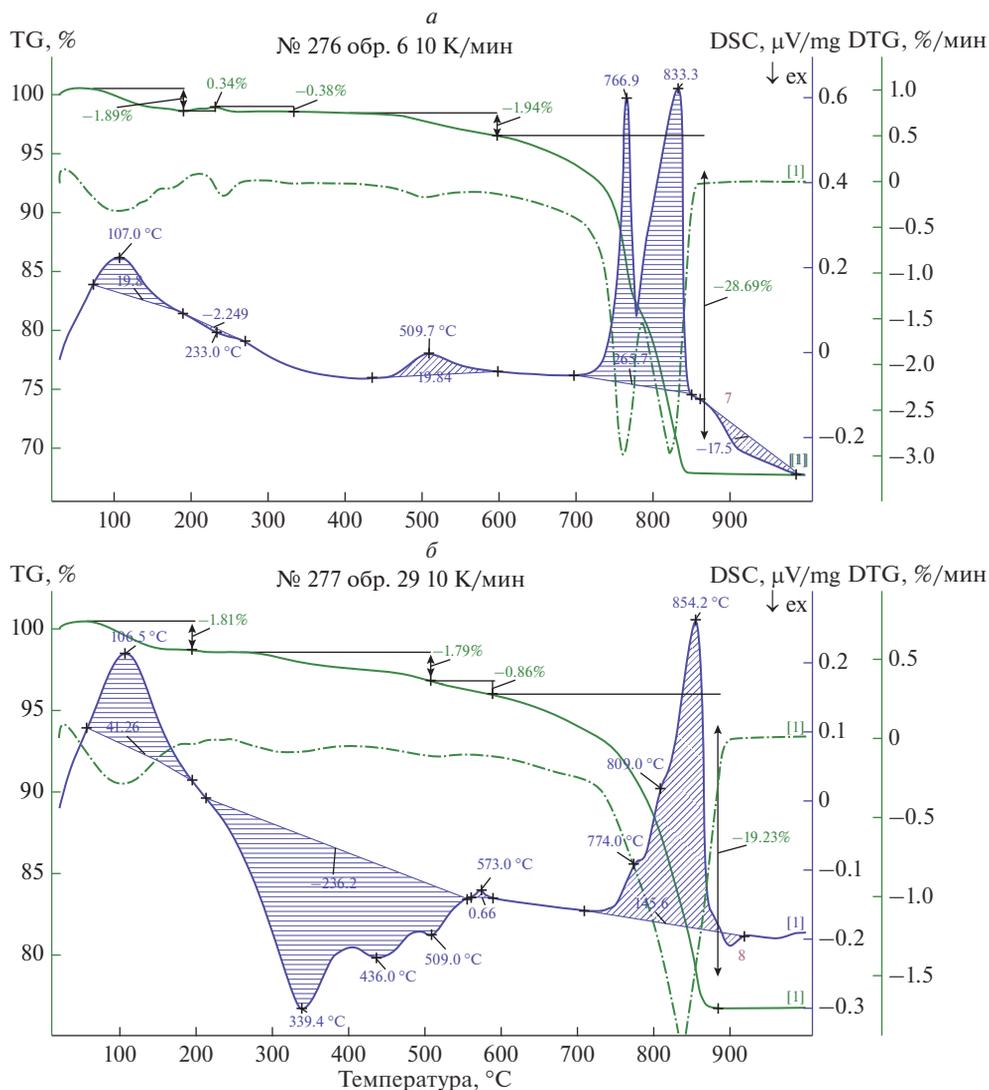


Рис. 3. Результаты термического анализа (кривые ТГ, ДТГ и ДСК) проб почв, отобранных в точках 6 (а) и 29 (б).

Fig. 3. Results of the thermal analysis (TG, DTG, and DSC curves) of sediment samples 6 (a) and 29 (b).

Наконец, в более высокотемпературной области (700–900 °C) на термограммах всех изучаемых проб можно видеть ярко выраженные эндотермические эффекты с резкой потерей массы – они отвечают разложению карбонатных минералов с выделением CO_2 . Полученные результаты соответствуют имеющимся в литературе данным о термическом разложении доломита. Так, согласно работе А.И. Ратько и соавторов (2011), этот процесс протекает в две стадии: в области температур 600–800 °C происходит термическая диссоциация доломита с одновременным разложением карбоната магния, а

затем, в интервале 740–880 °С, – разложение карбоната кальция. В другой статье (Olszak-Humienik, Mozejko, 1999) также говорится о двухстадийном процессе разложения доломита и приводятся температуры, отвечающие максимумам эндотемических эффектов каждой стадии – 793 и 828 °С, что хорошо согласуется с нашими данными.

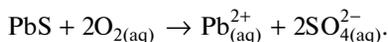
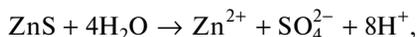
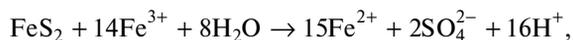
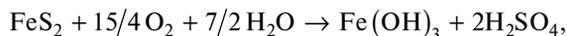
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как отмечают В.П. Зверева и Л.К. Яхонтова (2000), “одна из главных сложностей оценки экологических последствий освоения рудных месторождений состоит в том, что она зависит одновременно от двух в одинаковой степени важных обстоятельств: 1) концентрации токсичных элементов в минеральных индивидах (“потенциальная токсичность”) и 2) скорости высвобождения такого рода загрязнителей в окружающие среды, если высвобождение термодимически возможно вообще”.

Результаты проведенной нами последовательной экстракции показали, что наиболее подвижные (водорастворимая и ионообменная) и, следовательно, наиболее легко высвобождаемые в окружающую среду формы характерны для кадмия. При этом, максимальные концентрации этих форм установлены в пробах, отобранных в более старых по времени отвалах. На площадке сброса жидких отходов, где отмечаются самые высокие валовые содержания Zn, Pb и Cd и где загрязнение свежее, доля подвижных форм кадмия в несколько раз меньше. Таким образом, при контакте атмосферных осадков или грунтовых вод со старыми отвалами вполне возможно загрязнение вод кадмием.

Для цинка и свинца водорастворимая и ионообменная формы играют значительно менее существенную роль, зато для них очень велика доля формы, экстрагируемой раствором пирофосфата натрия. Как было сказано выше, эту форму часто называют формой, связанной с органическим веществом. Однако в большинстве наших проб содержание органического вещества невелико – даже на территории, используемой для выращивания овощей (точка 29), оно составляет менее 3%. В остальных пробах при экстрагировании раствором пирофосфата натрия происходит окисление сульфидов: сфалерита, пирита, марказита и галенита. Эта форма составляет существенную долю от общего содержания цинка и особенно свинца. При этом окисляемые формы Zn преобладают в пробах, отобранных из старых отвалов, независимо от глубины отбора (точка 87), а также на менее загрязненных территориях. Напротив, доли окисляемой формы Pb максимальны в точках, для которых характерно свежее загрязнение – в недавних отвалах, на территории завода, на площадке сброса жидких отходов.

Для оценки возможности высвобождения этих форм в окружающую среду необходимо более подробное рассмотрение условий окисления сульфидных минералов в зоне гипергенеза на участках воздействия горнодобывающих и горнообогатительных предприятий. Эти вопросы подробно рассмотрены, например, в монографии В.П. Зверевой и Л.К. Яхонтовой (2000) и в ряде статей (Nordstrom, 2011; Jamieson, 2011). Реакции окисления сульфидов железа, цинка и свинца, приведенные в этих работах, протекают в водных растворах и с участием микроорганизмов:



На исследуемой территории в условиях аридного климата и отсутствия постоянно-го контакта с поверхностными и грунтовыми водами продукты окисления сульфидов цинка, свинца и железа – смитсонит, церуссит, гётит – найдены лишь в нескольких пробах, хотя термохимически это окисление возможно. При этом две из проб (с наибольшими содержаниями $ZnCO_3$ и $PbCO_3$) отобраны в точке сброса жидких отходов, а смитсонит и церуссит являются одними из наиболее ранних гипергенных образований (Зверева, Яхонтова, 2000). Таким образом, несмотря на то, что окисляемые формы свинца и цинка являются значимыми для исследуемой территории, образование окисленных форм и переход в окружающую среду ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} носит очень ограниченный характер.

Наконец, для свинца в большей степени, чем для цинка и кадмия, характерна форма, связанная с карбонатами – особенно высока ее концентрация в поверхностном слое в точке сброса жидких отходов. Однако мобилизация ионов Pb^{2+} из этой формы возможна только при контакте с кислыми водами.

Работа выполнена с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсный центр “Методы анализа состава вещества”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Пикалов С.М. Механизм и кинетика термического окисления природного сфалерита // *Металлы*. **2018**. № 2. С. 3–10.

Етушенко Е.И., Сыса О.К., Ляшенко О.В., Новоселов А.Г. Анализ структурных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов // *Вестник БГТУ*. **2012**. № 3. С. 150–154.

Зверева В.П., Яхонтова Л.К. Основы минералогии гипергенеза. Владивосток: Дальнаука, **2000**. 331 с.

Изосимов А.А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксицирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья. Автореф. дисс. ... канд. б. н. Москва, **2016**. 26 с.

Коршунова В.А., Сергеев А.В., Чарыкова М.В. Подвижные формы нахождения золота и элементов-спутников во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления Новые Пески (Южная Карелия) // *Вестник СПбГУ. Науки о Земле*. **2017**. Т. 62. Вып. 1. С. 45–62.

Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. Минск: Наука и техника, **1990**. 86 с.

Маслова М.Д., Белоухов С.Л., Тимохина Е.С., Шнее Т.В., Нефедьева Е.Э., Шайхиев И.Г. Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд // *Вестник Казанского технологического университета*. **2014**. Т. 17. № 21. С. 121–127.

Омара Р., Чарыкова М.В., Русаков А.В., Мальшев С.В., Платонова Н.В. Минералого-геохимические особенности и степень загрязнения почв в районе комбината по обогащению цинковой руды месторождения Шаабет-эль-Хамра (Алжир) // *Записки РМО*. **2020**. Т. 149. № 2. С. 96–110.

Орлов А.К. Стадийность окисления сульфидов при окислительном обжиге полиминеральных сульфидных концентратов // *Записки Горного института*. **2006**. Т. 169. С. 163–166.

Разенкова Н.И., Филиппова Т.В. Использование фазового химического анализа при изучении антропогенных потоков рассеяния // *Доклады АН СССР*. **1984**. Т. 78. № 2. С. 465–468.

Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О. Термическое разложение природного доломита // *Неорганические материалы*. **2011**. Т. 47. № 12. С. 1502–1507.

Сергеев А.В., Коршунова В.А., Семенова В.В., Чарыкова М.В. Формы нахождения As и Au во вторичных ореолах рассеяния золотого рудопроявления Пиилола в Восточной Финляндии // *Записки РМО*. **2015**. Т. 144. № 6. С. 61–74.

Устинова Ю.В., Сивков С.П., Алексакин В. М. Изучение кристаллизации двухводного гипса в присутствии полимерных добавок // *Вестник МГСУ*. **2012**. № 7. С. 130–135.

Химический анализ в геологии и геохимии / Науч. ред. Г.Н. Аношин. Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, **2016**. 622 с.

Чепуштанова Т.А. Физико-химические свойства и технологические основы получения пирротинов из пирита. Автореф. дисс. ... канд. т. н. Алматы, 2009. 20 с.

Mobile Forms of Zn, Pb and Cd in Chaabet El-Hamra Mine's Soils and Sediments, Algeria

R. Omara^{a,*}, M. V. Charykova^a, O. V. Volina^a, and E. L. Fokina^a

^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: omaralyna913@gmail.com

In this research, samples of soils and industrial deposits (dumps) in the territory exposed to the zinc ore beneficiation plant of the Chaabet-el-Hamra deposit were investigated. The following mobile forms of Zn, Pb, and Cd were determined by sequential extraction procedure: water-soluble, slightly adsorbed or ion exchange (extracted with a solution of barium chloride), oxidizable (extracted with sodium pyrophosphate solution), associated with carbonates (extracted with acetate buffer solution). It has been established that the most mobile forms (water-soluble and ion-exchange) are characteristic of cadmium. For zinc, the oxidizable form is predominant; at last, for lead, the oxidizable form and the form associated with carbonates.

Keywords: heavy metals, soils, dumps, zinc, lead, cadmium, sequential extraction procedure

REFERENCES

- Boyanov B., Peltekov A., Petkova V. Thermal behavior of zinc sulfide concentrates with different iron content at oxidative roasting. *Thermochim. Acta.* **2014**. Vol. 586. P. 9–16.
- Chemical analysis in Geology and Geochemistry. Ed. by G.N. Anoshin. Novosibirsk: Geo Academic publishing, **2016**. 622 p. (in Russian).
- Чепуштанова Т.А. Physico-chemical properties and technological bases of obtaining of pyrrhotite from pyrite. PhD thesis syn. Almaty, **2009**. 20 p. (in Russian).
- Dimitrov R., Bonev I. Mechanism of zinc sulphide oxidation. *Thermochim. Acta.* **1986**. Vol. 106. P. 9–25.
- Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environmental Monitoring.* **2002**. Vol. 4. P. 823–857.
- Gulyaeva R.I., Selivanov E.N., Pikalov S.M. Mechanism and kinetics of thermal oxidation of natural sphalerite. *Metals.* **2018**. N 2. P. 3–10 (in Russian).
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, Update 2015. Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, **2015**. 192 p.
- Izosimov A.A. Physical and chemical properties, biological activity and detoxifying ability of humic preparations that differ in the genesis of organic raw materials. PhD thesis syn. Moscow, **2016**. 26 p. (in Russian).
- Jamieson H.E. Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essential knowledge for predicting environmental impact. *Elements.* **2011**. Vol. 7. P. 381–386.
- Korshunova V.A., Sergeev A.V., Charykova M.V. Mobile forms of gold and pathfinder elements in the secondary dispersion halo of Novye Pesky gold ore occurrence (South Karelia). *Vestnik St. Petersburg University. Earth Sci.* **2017**. Vol. 62. N 1. P. 45–62 (in Russian).
- Kuznetsov V.A., Shimko G.A. Method of sequential extracts in geochemical studies. Minsk: Science and technology, **1990**. 86 p. (in Russian).
- Maslova M.D., Belopukhov S.L., Timokhina E.S., Shnee T.V., Nefedeva E.E., Shaikhiev I.G. Thermochemical characteristics of clay minerals and micas. *Vestnik Kazan Technological University.* **2014**. Vol. 17. N 21. P. 121–127 (in Russian).
- Nordstrom D.K. Mine Waters: Acidic to Circumneutral. *Elements.* **2011**. Vol. 7. P. 393–398.
- Olszak-Humienik M., Mozejko J. Kinetics of thermal decomposition of dolomite. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**. Vol. 56. P. 829–833.

Omara R., Charykova M.V., Rusakov A.V., Malyshev S.V., Platonova N.V. Mineralogical and geochemical features and degree of soil contamination in the area of the zinc ore processing plant of the Shaabet-El-Hamra Deposit (Algeria). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 2. P. 96–110 (in Russian).

Orlov A.K. Stages of sulfide oxidation during oxidative firing of polymineral sulfide concentrates. *J. Mining Inst.* **2006**. Vol. 169. P. 163–166 (in Russian).

Rat'ko A.I., Ivanets A.I., Kulak A.I., Morozov E.A., Sakhar I.O. Thermal decomposition of natural dolomite. *Inorganic materials*. **2011**. Vol. 47. N 12. P. 1502–1507 (in Russian).

Razenkova N.I., Filippova T.V. Using phase chemical analysis in the study of anthropogenic scattering flows. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1984**. Vol. 78. N 2. P. 465–468 (in Russian).

Sergeyev A.V., Korshunova V.A., Semyonova V.V., Charykova M.V. Forms of As and Au in secondary dispersion halos of gold deposit Piilola in Eastern Finland. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**. Vol. 144. N 6. P. 61–74 (in Russian).

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. **1979**. Vol. 51. N 7. P. 844–851.

Ustinova Yu.V., Sivkov S.P., Aleksashin V.M. Study of crystallization of two-water gypsum in the presence of polymer additives. *Vestnik MGSU*. **2012**. N 7. P. 130–135 (in Russian).

Yevtushenko E.I., Sysa O.K., Lyashenko O.V., Novoselov A.G. Analysis of structural changes in hydrothermal-stabilized kaolins. *Vestnik BSTU*. **2012**. N 3. P. 150–154 (in Russian).

Zvereva V.P., Yakhontova L.K. Fundamentals of Mineralogy of Hypergenesis. Vladivostok: Dalnauka, **2000**. 331 p. (in Russian).