

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Герасимов Н.П., Тихвинская Е.И. Разрез классического кунгура // Зап. Всеросс. минерал, об-ва. – 1934. – Т. 6, Вып. 2. – С.
2. Лукин В.С., Ежов Ю.А. Карст и строительство в районе г.Кунгура. Методика изысканий и опыт строительства в карстовых областях. – Пермь: Кн. изд-во, 1975. – 120 с.: ил.
3. Кадебская О.И., Калинина Т. А. Литологический разрез Ледяной горы // Комплексное использование и охрана подземных пространств: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию юбилею науч. и туристско-экскурсионной деятельности в Кунгурской Ледяной пещере и 100-летию со дня рожд. В.С. Лукина / ГИ УрО РАН; под общ. ред. О. Кадебской, В. Андрейчука. – Пермь, 2014. – С. 42-49.
4. Катаев В.Н., Кадебская О.И. Геология и карст / ПГУ, ГИ УрО РАН. – Пермь, 2010. – 249 с.: ил.
5. Кунгурская ледяная пещера: опыт режимных наблюдений / ГИ УрО РАН; под ред. В.Н. Дублянского; [отв. ред. А.И. Кудряшов]. – Екатеринбург, 2005. – 376 с.: ил.
6. Ожгибесов В.П. Геология «Предуралья» // Вестн. Перм. ун-та. Сер. Геология. – 2000. – № 3. – С. 70-112.

УДК 504.054

DOI:10.7242/echo.2020.4.6

**ЭКОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТВЕРДЫХ КАЛИЙНЫХ ОТХОДОВ
НА ОСНОВЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

Е.С. Хохрякова

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Проведена оценка токсичности твердых отходов калийного производства Верхнекамского месторождения на основе анализа содержания в них микроэлементов. Сопоставление с фоновыми концентрациями микроэлементов в почвах Березниковско-Соликамского промрайона показало повышенное содержание в отходах V, Ni, Cr, Zn, Co, Pb, Cd. Установлено, что максимальные их концентрации связаны с нерастворимым остатком глинисто-солевых шламов.

Ключевые слова: Верхнекамское месторождение солей, галитовые отходы, глинисто-солевые шламы, содержание микроэлементов, токсичность горных отходов.

Введение

Основное негативное воздействие калийных предприятий Верхнекамского месторождения (ВКМС) на окружающую среду связано с накоплением на поверхности твердых отходов (галитовые породы, глинисто-солевые шламы). К числу основных макроэлементов данных отходов относятся хлориды кальция и натрия, к микроэлементам – щелочные и щелочноземельные металлы (стронций, барий, литий, рубидий), полуметаллы (бор, мышьяк, селен, германий), тяжелые металлы, бромиды, аммонийный азот.

Различными исследователями в рудах и отходах ВКМС обнаружено около 30 микроэлементов [2], среди которых с экологической точки зрения обращает на себя внимание группа тяжелых металлов (ТМ). Сравнение результатов исследований содержания ТМ обнаруживает некоторые расхождения, хотя общий уровень практически одинаков. Расхождения связаны прежде всего с латеральной изменчивостью концентраций ТМ как по отдельным шахтным полям, так и по месторождению в целом. Кроме того, определенные различия связаны и с погрешностями применяемых аналитических методов при исследовании высокохлоридной матрицы.

Задачей настоящего исследования являлось сопоставление уровня накопления микроэлементов в отходах, складываемых в отвально-шламовом хозяйстве, с принятыми экологическими нормативами для окружающей среды, в первую очередь, для почв. В

качестве исходных данных, отражающих содержание ТМ в отходах калийного производства, использованы опубликованные данные Бабошко А.Ю., Бачурина Б.А. [2] и Сметанникова А.Ф. [7]. Следует учесть, что последние данные характеризуют содержание элементов-микропримесей в нерастворимом в воде остатке галитовых отходов, т.е. не характеризуют весь объем образующихся отходов. В общей массе отходов полученные концентрации будут составлять 0,05-0,08%.

Материалы и методы

В настоящее время оценка уровня загрязнения твердых отходов тяжелыми металлами осуществляется путем сравнения с кларковыми значениями в геологической среде или принятыми санитарно-гигиеническими нормативами (ПДК, ОДК) для почв.

Кларк определяет среднее содержание химического элемента в земной коре. Развивая подход о применении кларков в экогеохимии, В.А. Алексеенко и А.В. Алексеенко провели масштабное исследование по установлению кларков микроэлементов в селитренных ландшафтах [1]. Авторами получены средние концентрации 50 химических элементов, при этом кларки почв значительно отличаются от кларков земной коры, как в большую, так и меньшую сторону. В связи с этим в ходе настоящего исследования использование кларковых значений принято нецелесообразным.

ПДК определяют максимальные концентрации химических элементов или их соединений в окружающей среде, не вызывающих патологических изменений биоты и не влияющих на способность почвы к самоочищению. ПДК почв в России установлены лишь для девяти ТМ (сурьма, марганец, ванадий, свинец, мышьяк, ртуть, медь, никель, цинк), причем многие значения касаются только подвижных форм данных соединений. Для ряда элементов утверждены ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) почв. Следует отметить, что по мнению многих исследователей при установлении данных ПДК и ОДК должны учитываться особенности почвенного покрова конкретных территорий, т.е. они должны иметь региональный характер. С учетом этого при оценке масштабов загрязнения наиболее оптимальным представляется сравнение с фоновыми концентрациями для конкретных территорий. В настоящей работе в качестве фоновых значений использованы данные по содержанию ТМ в почвах городской застройки и промышленных зон Пермского Прикамья, включая города Березники и Соликамск [4]: в качестве верхнего предела фона использованы наименьшие концентрации ТМ, характерные для окраины г. Березники.

При оценке токсичности тяжелых металлов в отношении почвенной биоты и растительности представляет интерес подход ученых Нидерландов [8], реализовавших установление ПДК тяжелых металлов в водной среде, почве и донных отложениях с добавленной степенью риска. Базовым принципом этого подхода является вычисление предельно-допустимой добавки (ПДД) в почву с использованием имеющихся данных лабораторных испытаний организмов, характерных для Нидерландов. Параметр ПДД – это максимальное количество вещества, которое допускается сверх фоновой концентрации, выше которой элемент становится токсичным для биоты. В рамках данной работы была изучена экотоксичность 17 тяжелых металлов/металлоидов: сурьма (Sb), мышьяк (As), барий (Ba), бериллий (Be), кадмий (Cd), хром (Cr), кобальт (Co), медь (Cu), свинец (Pb), ртуть (Hg), молибден (Mo), никель (Ni), селен (Se), таллий (Tl), олово (Sn), ванадий (V) и цинк (Zn) [8]. Установлено, что самыми токсичными являются (в порядке убывания) бериллий, селен, таллий, сурьма и кадмий, значения ПДД которых не превышают 1 мг/кг. Ко второй группе отнесены элементы с ПДД от 1 до 10 мг/кг: ванадий, ртуть, никель, медь, хром, мышьяк, барий. К третьей группе – элементы с ПДД от 10 до 100 мг/кг: цинк, кобальт, олово, свинец. Наименее токсичным из всей группы металлов является молибден (ПДД – 253 мг/кг).

Результаты исследования

В таблице приведены данные по 17 наиболее токсичным микроэлементам, которые расположены в порядке убывания их токсичности; в конце таблицы приведены элементы, токсичность которых не установлена, однако ранее были выявлены их повышенные концентрации в отходах [2, 7].

Таблица

Микроэлементный состав (мг/кг) твердых отходов калийного производства в сравнении с гигиеническими нормативами и фоновыми значениями

Элемент	ПДД	Н.О. галитовых отходов [7]	Валовое содержание		Гигиенические нормативы почв		Фон почв [4]
			галитовые отходы [2]	шламы[2]	ПДК	ОДК	
Бериллий (Be)	0,0061	<0,012-6,56	–	–	не уст.	не уст.	–
Селен (Se)	0,11	<0,20-0,76	–	–	не уст.	не уст.	–
Таллий (Tl)	0,25	<0,002-0,054	–	–	не уст.	не уст.	–
Сурьма (Sb)	0,53	0,017-2,13	–	–	4,5	не уст.	–
Кадмий (Cd)	0,76	0,107-0,58	<0,1-1,8	3,4-5,5	не уст.	0,5/1,0/2,0	–
Ванадий (V)	1,1	0,63-123	н.о.	0-51,2	150,0	не уст.	47,5
Ртуть (Hg)	1,9	–	–	–	2,1	не уст.	–
Никель (Ni)	2,6	2,45-110	0,21-3,9	3,0-39,0	4,0*	20/40/80	7
Медь (Cu)	3,5	45-346	0,9-4,5	0,8-24,2	3,0*	33/66/132	27
Хром (Cr)	3,8	0,105-121	0,15-9,3	4,4-105,0	6,0*	не уст.	82,5
Мышьяк (As)	4,5	0,48-30,7	–	–	2,0	2/5/10	–
Барий (Ba)	9	2,13-117	0,1-12,9	100-130	не уст.	не уст.	375
Цинк (Zn)	16	3,46-223	1,8-11,6	0-92	23,0*	55/110/220	57,5
Кобальт (Co)	24	0,51-30,8	<0,1-9,8	3,0-49,0	5,0*	не уст.	5,5
Олово (Sn)	34	0,035-4,34	–	–	не уст.	не уст.	–
Свинец (Pb)	55	9,63-31,3	<0,1-3,1	5,8-57,2	6,0*	32/65/130	11,75
Молибден (Mo)	253	0,162-7,62	–	–	не уст.	не уст.	–
Стронций (Sr)	–	301-915	15-35	0-120	не уст.	не уст.	145
Железо (Fe)	–	–	90-380	1450-4200	не уст.	не уст.	–
Бром (Br)	–	–	200-560	450-1120	не уст.	не уст.	–
Марганец (Mn)	–	–	4,1-35	29,4-79,8	60-140*	не уст.	425

– - нет сведений; * - ПДК для подвижных форм.
Выделены значения, превышающие фон или ОДК

Характеризующиеся максимальной токсичностью для биоты **бериллий, селен, таллий и сурьма** (ПДД от 0,0061 до 0,53 мг/кг) обнаружены лишь в минеральных агрегатах нерастворимого остатка (Н.О.) солеотвала; в других отходах и руде эти элементы не определялись. Гигиенические нормативы для этих элементов в России не установлены. Максимальная концентрация бериллия с учетом поправки для перевода из Н.О. (0,08%) составляет 0,005 мг/кг на весь объем галитовых отходов, что не превышает величину ПДД 0,0061 мг/кг. Несмотря на то, что содержание других элементов из этой группы также не превышает ПДД, нельзя с уверенностью заявить, что эти элементы не содержатся в рассолах или шламах, где, как правило, наблюдается концентрирование поллютантов.

Следующий в группе наиболее токсичных элементов **кадмий** присутствует во всех отходах калийного производства. В кислой среде кадмий является легкоподвижным, в щелочной среде его подвижность уменьшается. Несмотря на то, что в России кадмий, наряду с мышьяком и ртутью, относится к высоко опасным ТМ, его ПДК в почвах не установлены. Фоновое значение кадмия для почв г. Березники также не выявлено [4]. ОДК кадмия для разных типов почв колеблются от 0,5 до 2,0 мг/кг. Исходя из данных российских ученых, в почвах крупнейших городов с населением менее 100 тысяч жителей концентрация кадмия не превышает 0,14 мг/кг, в городах с производством полиметаллических руд – 1,08-1,12 мг/кг [1]. Фон в почвах Нидерландов составляет 0,8 мг/кг [8]. Среди калийных отходов наибольшее содержание кадмия установлено в шламах (3,4-5,5 мг/кг); в солеотвалах его концентрация менее 1,8 мг/кг. Обнаруженные в калийных отходах концентрации кадмия в несколько раз превышают значения, характерные для антропогенных ландшафтов, и ОДК различных почв. В связи с этим отсутствие местных фоновых значений для Cd не является основанием для исключения из списка опасных микроэлементов калийных отходов. Кроме того, ранее проведенные модельные эксперименты с образцами твердых шламов СКРУ-2 и БКПРУ-3 [2] показывают, что большая часть кадмия сконцентрирована в Н.О. шламов (0,28-1,06 мг/кг), в водные вытяжки которых переходят его значительные концентрации (до 0,05 мг/дм³), что свидетельствует о возможной опасной концентрации этого металла в потоках рассеяния из объектов отвально-шламового хозяйства.

Соединения **ванадия** являются весьма опасными для биоты (ПДД 1,1 мг/кг). В почвах ванадий имеет сильную связь с оксидами железа и титана. В кислой почве ванадий малоподвижен или неподвижен. Наиболее подвижным ванадий становится в щелочной среде. В природе ванадий присутствует в только составе минералов и в сочетании с кислородом образует в них ряд оксидов [3]. Максимальное количество ванадия сосредоточено в глинисто-солевых шламах, достигая 51,2 мг/кг при фоновой концентрации в почвах 47,5 мг/кг. В других видах отходов концентрации ванадия незначительны.

Данные о присутствии в отходах калийного производства **ртути** отсутствуют.

Несмотря на свою слабую активность в окружающей среде, **никель** способен в больших количествах накапливаться в некоторых растениях и микроорганизмах. В окислительных условиях в кислой среде никель более подвижен, чем в нейтральной или щелочной. Максимальное содержание никеля в глинисто-солевых шламах превышает фоновое значение в 5 раз; в других видах отходов превышения не наблюдается. Подтверждается повышенное содержание в отходах подвижных форм никеля, для которых ПДК составляет 4,0 мг/кг.

Содержание **мышьяка** в Н.О. калийных отходов достигает 30,7 мг/кг, что в пересчете на основную массу галитовых отходов составляет 0,024 мг/кг (ПДД 4,5 мг/кг).

Содержание **олова** в минеральных агрегатах Н.О. калийных отходов не превышает ПДД даже без учета перерасчета на весь объем галитовых отходов.

Медь является необходимым микроэлементом минерального питания растений, однако повышенные ее концентрации оказывают на них неблагоприятное влияние. Это один из наименее подвижных тяжелых металлов и входит в состав множества органических и минеральных соединений. Фоновое значение для почв г. Березники составляет 27 мг/кг, что даже меньше установленных ОДК. В калийных отходах превышения над фоновыми значениями не установлено.

Хром – малоподвижный элемент в природных геосистемах. ПДК в почве установлена для восстановленной формы Cr³⁺ (90 мг/кг), хотя антропогенное воздействие оценивают по подвижной окисленной форме Cr⁶⁺ (ПДК 6 мг/кг). Cr(III)-органические комплексы весьма подвижны в отличие от минеральных форм соединений [9]. Фоновое значение по содержанию хрома для почв г. Березники составляет 82,5 мг/кг [4]. Для галитовых отходов превышения по хрому не выявлено. Максимальная его концентрация (105 мг/кг) установлена в глинисто-солевых шламах, что превышает фоновые концентрации.

Мышьяк в калийных отходах не определялся. Незначительное его количество (до 30 мг/кг) обнаружено в Н.О. галитовых отходов [7]. В пересчете на всю массу этих отходов концентрация мышьяка в них не превышает 0,024 мг/кг, что значительно ниже принятых ПДД (4,5 мг/кг).

В России содержание **бария** в почвах не нормируется, хотя по степени опасности он следует за мышьяком. Фоновая концентрация бария в почвах г. Березники составляет 375 мг/кг. Барий малоподвижен, легко осаждается в виде сульфатных и карбонатных солей, адсорбируется глинами и концентрируется в минералах, содержащих марганец и фосфор. В составе отходов калийного производства содержание бария не превышает фоновых значений для почв, составляя 100-130 мг/кг в шламе и 0,1-12,9 мг/кг в галитовых отходах [2].

Токсичность **цинка** в ряду рассматриваемых элементов снижается, его ПДД составляет 16 мг/кг. Было замечено, что при значительной загрязненности почвы цинком, растения остаются не загрязненными [5, 6]. Подвижность цинка напрямую зависит от кислотности среды, в которой он находится. С уменьшением кислотности его подвижность уменьшается. Значительная часть цинка связана с органическим веществом, поэтому при возникновении условий разложения органического вещества происходит переход цинка в более подвижное состояние [7]. В галитовых отходах содержание цинка колеблется в пределах 1,8-11,6 мг/кг. Максимальные концентрации данного элемента (92 мг/кг) установлены в глинисто-солевых шламах, что превышает фоновое значение для почв г. Березники (57,5 мг/кг).

Миграционная способность **кобальта** также зависит от кислотности среды. В окислительных условиях в кислой среде он более подвижен, чем в щелочной. В России значение ПДК почв по кобальту установлено для его подвижных форм (5,0 мг/кг). Местное фоновое значение для почв – 5,5 мг/кг. В галитовых отходах наблюдается превышение концентрации кобальта почти в два раза, а в шламе – в 9 раз. Токсичность избытка кобальта в калийных отходах снижается за счет железа [10].

Незначительное количество **олова** (0,035-4,34 мг/кг) было обнаружено в минеральных агрегатах Н.О. галитовых отходов, что значительно ниже величины ПДД (34 мг/кг). Гигиенических нормативов по олову не установлено.

Свинец считается опасным токсикантом из-за его влияния на биологическую деятельность в почвах и численность микроорганизмов. Однако по данным нидерландских ученых [8] он занимает предпоследнее место среди 17 наиболее токсичных элементов (его ПДД 55 мг/кг). ОДК для разных типов почв варьируют от 32 до 130 мг/кг. ПДК для подвижной формы свинца составляет 6,0 мг/кг. Фоновое значение в почвах г. Березники установлено на уровне 11,75 мг/кг. В галитовых отходах превышение фоновой концентрации не выявлено. Что касается шлама, то содержание свинца в нем достигает 57,2 мг/кг, что превышает фон почти в 5 раз.

Содержание **молибдена** в минеральных агрегатах Н.О. колеблется в пределах 0,162-7,62 мг/кг при величине ПДД 253 мг/кг. С учетом пересчета его содержания на общую массу отходов калийного производства его концентрации не представляет экологической опасности. Фонового значения для почв г. Березники, как и гигиенических нормативов, по молибдену не установлено.

Обнаруженные в составе калийных отходов **стронций, железо, бром и марганец** не входят в список наиболее токсичных металлов [8]. Гигиенические нормативы в России для почв установлены только для марганца (ПДК его подвижных форм 60-140 мг/кг). Привлекает внимание, что фоновая концентрация марганца для почв г. Березники 425 мг/кг, что в 5 раз выше, чем концентрация марганца в городах с миллионным населением (87,05 мг/кг) [1]. Валовое содержание марганца в калийных отходах не превышает 80 мг/кг. Концентрации его подвижных форм достигают 206,7 мг/кг для галитовых отходов и 285,8 мг/кг для шламов, превышая установленные нормы ПДК в 2 раза. В связи

с этим содержание марганца в калийных отходах следует считать значительным, и его следует отнести к списку приоритетных поллютантов калийных отходов.

Выводы

В составе твердых калийных отходов обнаружены 16 из 17 наиболее токсичных металлов (бериллий, селен, таллий, сурьма, кадмий, ванадий, никель, медь, хром, мышьяк, барий, цинк, кобальт, олово, свинец, молибден) и 4 элемента с неустановленной степенью токсичности (стронций, железо, бром, марганец). Все они в подавляющем большинстве содержатся в минеральных агрегатах нерастворимого остатка, на долю которых приходится 0,05-0,08% от массы отходов.

В общем объеме галитовых отходов превышение над фоновыми значениями почв установлено лишь для кобальта. Вместе с тем, ввиду высокой токсичности кадмия, его следует отнести к потенциально опасным токсикантам галитовых отвалов, используя в качестве фонового значения имеющееся ОДК почв (0,5, 1,0, 2,0 мг/кг). Токсичность галитовых отходов с учетом этих микроэлементов определяется следующим рядом:

$$\frac{Cd}{\text{до } 3,6 \text{ ОДК}}; \frac{Co}{1,8 \text{ фон}}$$

В твердой фазе шламов превышение содержания над фоновым значением почв г. Березники установлено для следующих элементов: ванадий, никель, хром, цинк, кобальт, свинец. Содержание кадмия выше, чем в галитовых отходах, и колеблется от 1,7 до 11 ОДК для разных типов почв. Токсичность Н.О. шламов с учетом местных фоновых концентраций в почвах и гигиенических нормативов почв определяется следующим рядом микроэлементов:

$$\frac{Cd}{\text{до } 11 \text{ ОДК}}; \frac{V}{\text{до } 1,1 \text{ фон}}; \frac{Ni}{\text{до } 5,6 \text{ фон}}; \frac{Cr}{\text{до } 1,3 \text{ фон}}; \frac{Zn}{\text{до } 1,6 \text{ фон}}; \frac{Co}{\text{до } 8,9 \text{ фон}}; \frac{Pb}{\text{до } 4,9 \text{ фон}}$$

*Исследования выполнены в рамках Программы ФНИ,
проект № 0422-2019-0149-С-01.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеенко А.В., Алексеенко В.А. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. – Ростов на Дону: Изд-во Южного Фед.ун-та, 2013. – 388 с.
2. Бабошко А.Ю., Бачурин Б.А. Тяжелые металлы в отходах калийной промышленности // Горн. информ.-аналит. бюл. – 2009. – № 5. – С. 369-376.
3. Гринь С.А., Кузнецов П.В., Питак И.В. Влияние соединений ванадия на окружающую среду // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012 – Т. 6, № 10 (60). – С. 9-12.
4. Еремченко О.З., Шестаков И.Е., Москвина Н. В. Почвы и техногенные поверхностные образования урбанизированных территорий Пермского Прикамья / ПГНИУ. – Пермь, 2016. – 251 с.
5. Ильин В.Б. О загрязнении тяжелыми металлами почв и сельскохозяйственных культур предприятием цветной металлургии // Агрехимия. – 1990. – № 3. – С. 92-98.
6. Ильин В.Б. Оценка существующих нормативов содержания тяжелых металлов в почве // Агрехимия. – 2000. – № 9. – С. 74-79.
7. Сметанников А.Ф., Оносова Е.Ф. Распределение и содержание элементов-микропримесей в нерастворимом в воде остатке галитовых отходов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского / ПГНИУ [и др.]. – Пермь, 2016. – Вып. 19. – С. 331-336.
8. Crommentuijn T., Sijm D., De Bruijn J., Van den Hoop M., Van Leeuwen K, Van de Plassche E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations // Journal of Environmental Management. – 2000. – V. 60. – P. 121-143. – DOI: 10.1006/jema.2000.0354.
9. James B.R., Bartlett R.J. Behaviour of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr(III) added to soil // Journal of Environmental Quality. – 1983. – V. 12 (2). – P. 169-172.
10. Mengel K., Kirkby E.A. Principles of plant nutrition / International Potash Institute. – Bern, 1987. – 687 p.