

Оригинальная статья / Original article

УДК 502.37

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2541-9455-2019-42-2-144-150>

Разработка модели миграции мышьяка по почвенному профилю из накопленных отходов горно-перерабатывающей промышленности

© О.Л. Качор

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Резюме: В связи со сложившейся в последние годы в стране сложной ситуацией, касающейся накопленного экологического ущерба, в том числе и от мышьяковистых отходов горно-перерабатывающей промышленности, стоит острая необходимость в разработке методологии ликвидации социально-экологических последствий этого негативного воздействия. В статье представлены исследования сорбционных свойств грунтов, залегающих на территории муниципального образования «г. Свирск» (МО «г. Свирск»), подверженной длительному загрязнению мышьяковистыми отходами. В ходе проведенных экспериментов были установлены сорбционные емкости различных грунтов, типичных для территории МО «г. Свирск». Определено, что среди изученных типов грунтов наибольшей сорбционной емкостью обладают суглинки плотные листоватые буровато-коричневые. Выявлено, что грунт мощностью от 2 до 9 м на различных участках МО «г. Свирск» является значимым геоэкологическим барьером для проникновения мышьяка и тяжелых металлов в нижележащие водоносные горизонты. На основании полученных данных написана компьютерная модель на языке Delphi, позволяющая прогнозировать распространение мышьяка в почвах. Полученные в ходе исследований результаты послужили основой для разработки технологии ремедиации земель МО «г. Свирск», загрязненных мышьяком и тяжелыми металлами. На основании установленных сорбционных емкостей различных типов грунтов, а также мощности их слоя можно выявить участки на территории МО «г. Свирск», обладающие наибольшей тенденцией к самоконсервации, то есть иммобилизации подвижных форм мышьяка на природном геохимическом барьере. Разработанная модель миграции мышьяка может быть использована для прогнозирования распространения токсиканта и на других территориях, загрязненных мышьяковистыми отходами горно-перерабатывающей промышленности.

Ключевые слова: мышьяк, отходы, загрязнение, сорбция, геохимический барьер

Информация о статье: Дата поступления 29 апреля 2019 г.; дата принятия к печати 5 июня 2019 г.; дата онлайн-размещения 27 июня 2019 г.

Для цитирования: Качор О.Л. Разработка модели миграции мышьяка по почвенному профилю из накопленных отходов горно-перерабатывающей промышленности. *Известия Сибирского отделения секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых.* 2019. Т. 42. № 2. С. 144–150. DOI: 10.21285/2541-9455-2019-42-2-144-150.

Modeling of arsenic migration from the accumulated mining industrial waste along the soil profile

© Olga L. Kachor

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Abstract: In view of the difficult situation in the country in recent years regarding the accumulated environmental damage, including that caused by arsenic-containing waste of mining and processing industry, there is an urgent need to develop a methodology to eliminate the social and environmental consequences of this negative impact. The article presents a study of the soil sorption properties for the Svirsk municipal district that has been long subject to the arsenic waste pollution. In the course of the experiments, the sorption capacity of various soils typical of the examined territory has been defined. The study has shown that among the studied soil types, the dense scaly brownish loamy soils are distinguished as having the highest sorption capacity. The soil with the capacity of 2 to 9 m has proved to be an important geo-ecological barrier prohibiting penetration of arsenic and heavy metals into the underlying aquifers. Using the obtained data, a computer model has been developed with the purpose to predict the arsenic spread in the soil. Based on the research results, the remediation technology for the Svirsk municipal

district has been developed. Using the data on various soil types' sorption capacity and the layer thickness, it is possible to identify the territory zones that have the highest potential for self-conservation i.e. immobilization of mobile arsenic forms in the natural geochemical barrier. The developed model of arsenic migration can be used for predicting the toxicant spread in other regions contaminated with arsenic-containing waste of mining and processing industries.

Keywords: arsenic, waste, pollution, sorption, geochemical barrier

Information about the article: Received April 29, 2019; accepted for publication June 5, 2019; available online June 27, 2019.

For citation: Kachor O.L. Modeling of arsenic migration from the accumulated mining industrial waste along the soil profile. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya seksii nauk o Zemle Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh = Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits*, 2019, vol. 42, no. 2, pp. 144–150. (In Russ.) DOI: 10.21285/2541-9455-2019-42-2-144-150.

Введение

В последние годы в нашей стране особое внимание уделяется проблеме накопленного экологического ущерба хозяйственной деятельности прошлых лет. Значительный вклад в общий объем накопленных отходов вносят отходы горно-перерабатывающей промышленности, в том числе и содержащие мышьяк. В настоящее время территорий с еще не ликвидированными очагами загрязнения прошлых лет по добыче арсенинитных руд и производству мышьяка в стране остается по-прежнему много, наиболее представительными территориями являются г. Свирск, п. Вершино-Дарасунский, п. Запокровский, г. Карабаш, г. Пласт, г. Ревда с превышением предельно допустимой концентрации по мышьяку и тяжелым металлам в почвах в десятки и сотни раз, а частота онкологических и иных мышьякопосредованных заболеваний местного населения этих территорий всегда превышает среднюю по региону [1–4]. Также необходимо отметить, что проблема загрязнения объектов окружающей среды мышьяком является крайне актуальной не только для нашей страны, но и для многих стран мира [5–7].

В рамках Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014)», а также областной программы «Защита окружающей среды в Иркутской области»

на 2006–2015 гг. Иркутским национальным исследовательским техническим университетом в 2015 г. были завершены работы по ликвидации накопленного экологического ущерба – мышьяковистых отходов промплощадки бывшего Ангарского мышьяковистого завода (АМЗ) по переработке арсенинитных руд муниципального образования «г. Свирск» (МО «г. Свирск») Иркутской области, который в период с 1934 по 1949 г. осуществлял выпуск триоксида мышьяка для нужд военной промышленности [8].

Накопленный экологический ущерб окружающей среде был представлен крупнотоннажными мышьяковистыми отходами АМЗ, которые на начало работ по ликвидации источника негативного воздействия в 2009 г. включали в себя: огарков – 157 тыс. т., строительных конструкций – 16 тыс. т., загрязненного почвогрунта – 48 тыс. т.

Ликвидация очага мышьяковистого загрязнения – промплощадки АМЗ – была произведена в 2015 г. посредством обезвреживания и захоронения всех отходов в отработанных горных выработках (карьер Северный 5), находящихся в 20 км от МО «г. Свирск», а территория бывшей промплощадки АМЗ была рекультивирована.

Однако ликвидация источника загрязнения не решила проблему почти 80-летнего периода загрязнения мышьяком и тяжелыми металлами всей территории г. Свирска. Из полученных нами

мониторинговых данных количественного химического анализа следует, что максимальные валовые концентрации в поверхностном слое почвы по территории МО «г. Свирск» превышают нормативы по мышьяку в 9 раз, по меди – в 2,7 раза, по цинку – в 2 раза, а по свинцу – в 3 раза [9, 10].

Целью исследований являлось установление степени миграции и механизма поступления водорастворимых подвижных форм мышьяка вглубь почвенного профиля в разные типы почв, а также разработка модели миграции мышьяка по почвенному профилю. Для этого нами были проведены соответствующие исследования сорбционных характеристик разных типов почв, присущих данной территории.

Методы исследования

Все анализы проводились в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга природных и техногенных сред Иркутского национального исследовательского технического университета» № РОСС RU.0001.518897. Для получения результатов исследования были использованы следующие аттестованные методики: ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 «Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой»; ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08 «Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов в почвах, отходах, компостах, кеках, осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме».

Результаты исследования и их анализ

Геологическими исследованиями, проведенными в рамках выполнения государственного контракта по ликвидации отходов промплощадки АМЗ, установлено, что мощность глиняного слоя территории МО «г. Свирск» колеблется от 2 до 9 м. Под суглинками залегают

супеси светло-серого цвета с линзами песков мелкозернистых глинистых коричневых, иногда зеленовато-серых. С появлением в разрезе песков связано поступление в колонковые скважины грунтовых вод – это водоносные отложения [11]. Мощный глиняный слой имеет малую водопроницаемость, за счет чего десятилетиями он играл роль природного барьера для проникновения токсичных элементов с бывшей промплощадки АМЗ через толщу почвенного профиля в подземные воды вплоть до времени проведения работ по ликвидации мышьяковистых отходов [12].

Нами были проведены исследования сорбционных характеристик разных типов грунтов с целью установления степени миграции и механизма поступления в них водорастворимых подвижных форм мышьяка. Сорбционная емкость почвы – это свойство грунта удерживать в себе питательные вещества, воду и в том числе токсичные соединения, например мышьяковистые. Сорбционная емкость почвы обуславливается присутствием в ней глинистых минералов. Это объясняется тем, что они имеют развитую удельную поверхность в связи со своей слоистой и пористой структурой. Основным природным сорбентом для трех- и пятивалентного мышьяка являются соединения трехвалентного железа. Глинистая почва содержит больше соединений трехвалентного железа по сравнению с песчаной почвой, и, следовательно, глинистые почвы менее токсичны, чем песчаные, потому что в них мышьяк сильно адсорбируется [13, 14].

Для проведения исследований нами были подобраны типы почв, которые присущи территории МО «г. Свирск». С целью удобства представления существующие на исследуемой территории грунты были разбиты на четыре типа: 1 – современные суглинки черного цвета с большим содержанием органических веществ; 2 – суглинки плотные листовая-

тые буровато-коричневые; 3 – суглинки плотные слабослоистые с редкой галькой; 4 – супеси плотные слабослоистые коричневые с редкой галькой. Для оценки воздействия различных природных факторов на процесс миграции мышьяка в различных типах грунтов были проведены исследования по решению задач на условный экстремум для минимального и максимального проникновения мышьяка в толщу почвенного профиля. Для этого использовался метод центрального ротатбельного планирования в четырехфакторном эксперименте: с разными показателями рН, температурой, концентрацией мышьяка в исходном растворе, а также различной степенью перемешивания. В качестве источника токсиканта использовался отход АМЗ – триоксид мышьяка из бункера цеха рафинирования АМЗ. Исходная концентрация мышьяка в приготовленном фильтрате составила 543 мг/дм³, из нее готовили рабочие растворы. Соотношение грунта и рабочего раствора составило 1:10. Суспензии взбалтывали один час, затем оставляли на сутки. Суспензии фильтровали, в фильтрате определяли количество мышьяка по стандартной методике спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (рис. 1).

Как видно из рис. 1, наибольшим сродством к соединениям мышьяка обладают глинистые типы грунтов (1, 2, 3

типы). По изотермам сорбции были рассчитаны сорбционные емкости различных типов грунтов. Сорбционная емкость 1–4 типов грунтов соответственно составила: 2,65; 3,3; 1,85; 0,3 мг/г. Было изучено влияние изменения температурного режима на протекание процесса сорбции (рис. 2).

Увеличение температуры (от 4 до 30 °С) приводит к увеличению скорости физического, а также в некоторой степени химического взаимодействия соединений мышьяка с активными центрами грунта. Как видно из графика (см. рис. 2), выраженный максимум концентрации мышьяка на сорбенте достигается при наибольших температурных режимах 23–30 °С. С применением уравнения Аррениуса $K = K_0 \cdot e^{-E/R \cdot T}$ и изобары сорбции в координатах $\ln C / f(1/t)$ по тангенсу угла наклона прямой были определены значения энергии активации. Рассчитанная энергия активации для четырех типов грунтов соответственно составила: 18,2; 23,6; 15,3; 3,4 кДж/моль. Данные значения энергий активации присущи для образования физических типов связей, что относится к природе физической адсорбции.

Изменение скорости перемешивания и рН среды не ведет к существенным изменениям процесса сорбции в грунте, что говорит о его сродстве к соединениям мышьяка.

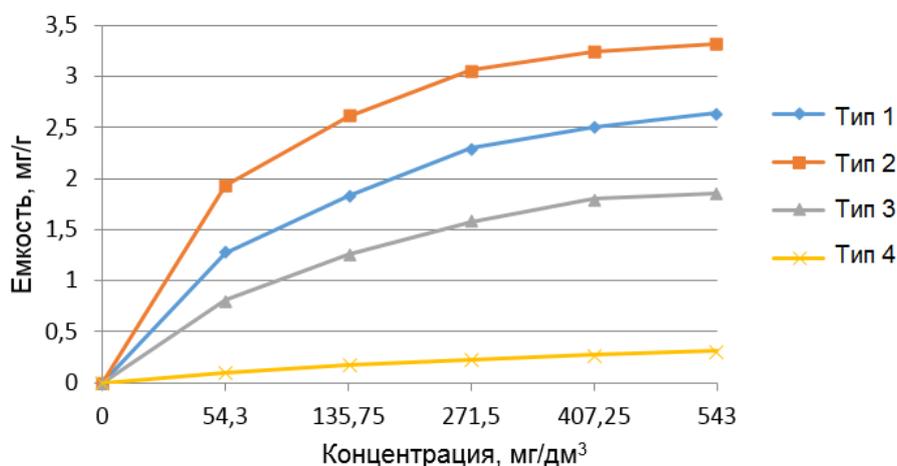


Рис. 1. Изотерма сорбции мышьяка на разных типах грунтов в статическом режиме
Fig. 1. Arsenic adsorption isotherm for different soil types, static mode

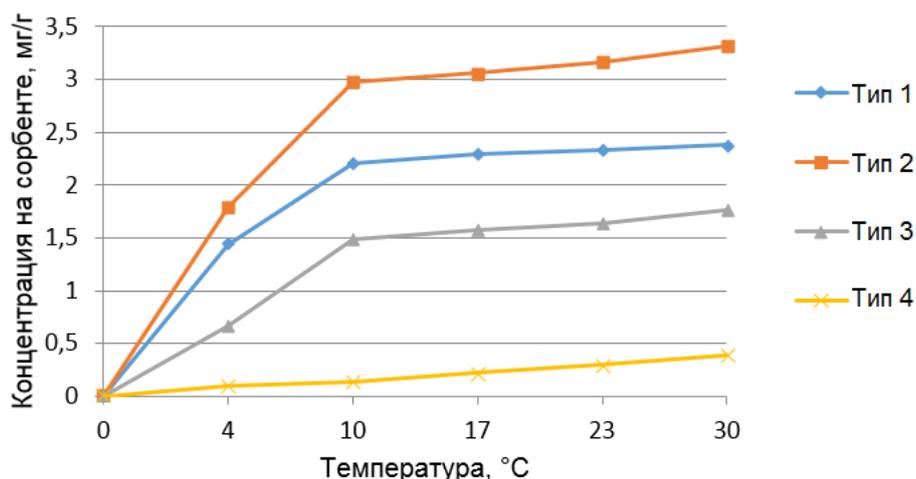


Рис. 2. Изобара процесса сорбции для разных типов грунтов в статическом режиме
Fig. 2. Sorption process isobar for different soil types, static mode

Обсуждение результатов

В ходе проведенных экспериментальных исследований установлено, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к мышьяку обладают суглинки плотные листоватые буровато-коричневые. Так, сорбционная емкость у суглинков плотных листоватых, суглинков плотных слабослоистых и супесей плотных слабослоистых больше, чем у покровных суглинков с большим содержанием органики, на 20, 44 и 91 % соответственно.

В связи с тем, что мощность глиняного слоя на всей территории МО «г. Свирск», как было сказано ранее, достигает от 2 до 9 м, он является сильным геологическим затвором от проникновения загрязняющих веществ в нижележащие водоносные горизонты.

На основании полученных данных о сорбционной емкости каждого почвенного слоя, концентрации мышьяка в этом слое, глубине отбора проб и мощности слоя была написана компьютерная модель на языке Delphi, позволяющая прогнозировать распространение мышьяка в почвах (рис. 3).

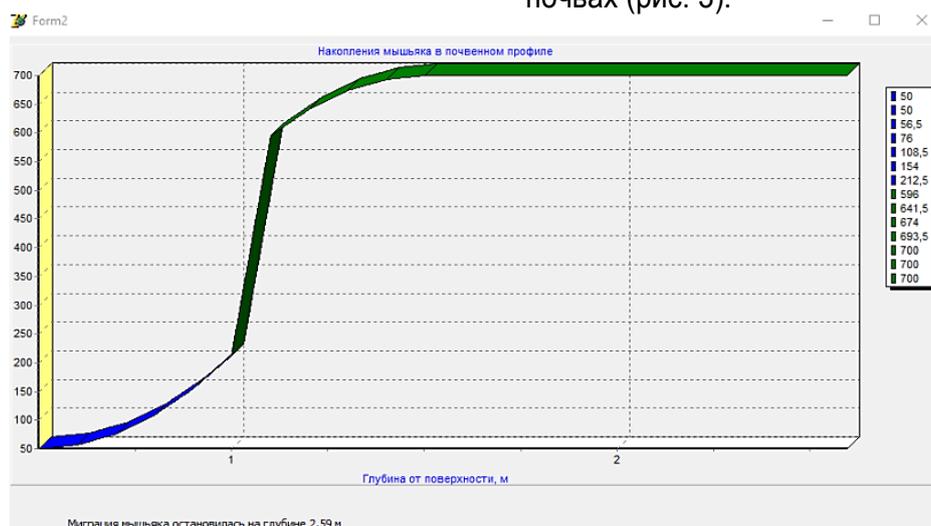


Рис. 3. Форма отображения результатов расчета миграции мышьяка в почвенном профиле МО «г. Свирск», выполненная с помощью разработанной модели
Fig. 3. Form representing the calculation results for arsenic migration in the soil profile of the Svirsk municipal district, created using the developed model

Разработанная модель по своим характеристикам в большей степени применима для прогноза миграции мышьяка на грунтах с низким коэффициентом фильтрации.

Заключение

Полученные в ходе исследований результаты послужили основой для разработки технологии ремедиации земель МО «г. Свирск», загрязненных мышьяком и тяжелыми металлами. На основании установленных сорбционных емкостей различных типов грунтов, а также мощно-

сти их слоя можно выявить участки на территории МО «г. Свирск», обладающие наибольшей тенденцией к самоконсервации, то есть иммобилизации подвижных форм мышьяка на природном геохимическом барьере. Разработанная модель миграции мышьяка может быть использована для прогнозирования распространения токсиканта и на других территориях, загрязненных мышьяковистыми отходами горно-перерабатывающей промышленности.

Библиографический список

1. Петров И.М., Вольфсон И.Ф., Петрова А.И. Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияния на состояние окружающей среды и здоровье населения // Экологический вестник России. 2014. № 12. С. 34–39.
2. Водяницкий Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 793–801.
3. Solntseva N.P. Trends in soil evolution under technogenic impacts // Eurasian Soil Science. 2002. Т. 35. № 1. С. 6–16.
4. Водяницкий Ю.Н. Современные тенденции загрязнения почв тяжелыми металлами // Агрехимия. 2013. № 9. С. 88–96.
5. Tóth G., Hermann T., Szatmári G., Pásztor L. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment // Science of the total environment. 2016. Vol. 565. P. 1054–1062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.115>.
6. McCarty K.M., Hanh H.T., Kim K.W. Arsenic geochemistry and human health in South East Asia // Reviews on Environmental Health. 2011. Vol. 26. № 1. P. 71–78.
7. Harvey C.F., Swartz C.H., Badruzaman A.B.M., Keon-Blute N., Winston Yu, Ashraf Ali M., Jay J., Beckie R., Niedan V., Brabander D., Oates P.M., Ashfaque K.N., Shafiqul Islam, Hemond H.F., Feroze Ahmed M. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh Charles // Science. 2002. Vol. 298. Iss. 5598. P. 1602–1606. <https://doi.org/10.1126/science.1076978>.
8. Богданов А.В., Качор О.Л., Федотов К.В., Чайка Н.В. Ликвидация последствий деятельности мышьякового производства горно-перерабатывающей промышленности // Экология и промышленность России. 2014. № 5. С. 31–35.
9. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев Н.А. Геохимия окружающей среды Прибайкалья. Байкальский геоэкологический полигон. Новосибирск: Гео, 2008. 235 с.
10. Grebenschikova V.I., Efimova N.V., Doroshkov A.A. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaikal'e) // Environmental Earth Sciences. 2017. Vol. 76. P. 712. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7056-0>.
11. Богданов А.В., Федотов К.В., Качор О.Л. Разработка научных и практических основ рекуперативной технологии экобетонирования мышьяксодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности: монография. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. 187 с.
12. Shen'kman B.M. Svirsky dump of arsenopyrite concentrate and its impact on water bodies // Water Resources. 2017. Vol. 44. № 7. P. 914–923. <https://doi.org/10.1134/S0097807817070120>.
13. Shrivastava A., Ghosh D., Dash A., Bose S. Arsenic contamination in soil and sediment in India: sources, effects, and remediation // Current Pollution Reports. 2015. Vol. 1. Iss. 1. P. 35–46. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0004-2>.
14. Smith E., Naidu R., Alston A.M. Arsenic in the soil environment: a review // Advances in Agronomy. 1998. Vol. 64. P. 149–195.

References

1. Petrov I.M., Vol'fson I.F., Petrova A.I. Arsenic emissions from metallurgical plants in Russia and their impact on the environment and public health. *Ekologicheskii vestnik Rossii*, 2014, no. 12, pp. 34–39. (In Russ.)
2. Vodyanitskii Yu.N. Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review). *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], 2013, no. 7, pp. 793–801. (In Russ.)
3. Solntseva N.P. Trends in soil evolution under technogenic impacts. *Eurasian Soil Science*, 2002, vol. 35, no. 1, pp. 6–16.

4. Vodyanitskii Yu.N. Current tendencies in soil contamination with heavy metals. *Agrokhimiya* [Agricultural Chemistry], 2013, no. 9, pp. 88–96. (In Russ.)

5. Tóth G., Hermann T., Szatmári G. Pásztor L. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. *Science of the total environment*, 2016, vol. 565, pp. 1054–1062. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.115>.

6. McCarty K.M., Hanh H.T., Kim K.W. Arsenic geochemistry and human health in South East Asia. *Reviews on Environmental Health*, 2011, vol. 26, no. 1, pp. 71–78.

7. Harvey C.F., Swartz C.H., Badruzzaman A.B.M., Keon-Blute N., Winston Yu, Ashraf Ali M., Jay J., Beckie R., Niedan V., Brabander D., Oates P.M., Ashfaque K.N., Shafiqul Islam, Hemond H.F., Feroze Ahmed M. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh Charles. *Science*, 2002, vol. 298, iss. 5598, pp. 1602–1606. <https://doi.org/10.1126/science.1076978>.

8. Bogdanov A.V., Kachor O.L., Fedotov K.V., Chaika N.V. Elimination of the arsenic production consequences of mining and processing industry. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2014, no. 5, pp. 31–35. (In Russ.)

9. Grebenshchikova V.I., Lustenberg E.E., Kitaev N.A. *Geokhimiya okruzhayushchei sredy Pribaikal'ya. Baikalskii geoeologicheskii polygon*

[Geochemistry of the Baikal region environment. Baikal geo-ecological test site]. Novosibirsk: Geo Publ., 2008, 235 p. (In Russ.)

10. Grebenshchikova V.I., Efimova N.V., Doroshkov A.A. Chemical composition of snow and soil in Svirsk city (Irkutsk Region, Pribaikal'e). *Environmental Earth Sciences*, 2017, vol. 76, p. 712. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-7056-0>.

11. Bogdanov A.V., Fedotov K.V., Kachor O.L. *Razrabotka nauchnykh i prakticheskikh os-nov rekuperativnoi tekhnologii ekobetonirovaniya mysh'yaksoderzhashchikh otkhodov gorno-pererabatyvayushchei promyshlennosti* [Development of scientific and practical foundations of the regenerative technology for eco-concreting of arsenic-containing waste of mining and processing industry]. Irkutsk: Irkutsk State Technical University Publ., 2014, 187 p. (In Russ.)

12. Shen'kman B.M. Svirsky dump of arsenopyrite concentrate and its impact on water bodies. *Water Resources*, 2017, vol. 44, no. 7, pp. 914–923. <https://doi.org/10.1134/S0097807817070120>.

13. Shrivastava A., Ghosh D., Dash A., Bose S. Arsenic contamination in soil and sediment in India: sources, effects, and remediation. *Current Pollution Reports*, 2015, vol. 1, iss. 1, pp. 35–46. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0004-2>.

14. Smith E., Naidu R., Alston A.M. Arsenic in the soil environment: a review. *Advances in Agronomy*, 1998, vol. 64, pp. 149–195.

Критерии авторства / Authorship criteria

Качор О.Л. написала статью, имеет на нее авторские права и несет ответственность за плагиат.
Olga L. Kachor is the author of the article, holds the copyright and bears responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов / Responsibility for plagiarism

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Сведения об авторе / Information about the author



Качор Ольга Леонидовна,
кандидат технических наук,
доцент кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова,
Институт недропользования,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,
e-mail: olgakachor@gmail.com

Olga L. Kachor,
Cand. Sci. (Eng.),
Associate Professor, Department of Mineral Processing and Environmental Protection,
Institute of Subsoil Use,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russia,
e-mail: olgakachor@gmail.com