

В. Н. Удачин, В. В. Ершов, С. Е. Бунина

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТЕХНОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ЧЕРНОЗЕМАХ ЮЖНОГО УРАЛА

V. N. Udachin, V. V. Ershov, S. E. Bunina

### PHASE COMPOSITION OF TECHNOGENIC ARSENIC COMPOUNDS AND THEIR TRANSFORMATION IN THE SOUTH URALS CHERNOZEMS

The composition of a solid phase of outbursts of a factory for killing arsenopyrite concentrate is investigated. A prevailing phase is arsenic trioxide – arsenolite, in less quantities rozenite and gypsum are present. In the factory area, arsenic contents in soils are of 450 up to 5055 mg/kgs. In a buffer zone soils, the contents vary from 80 up to 450 mg/kgs. By results of successive extractions it was established, that the main part of arsenic compounds are attached to organic substance of the soils and are present as insoluble form. The processes of biomethylation and transformation of technogenic trivalent arsenic compounds into un toxic pentavalent one proceed in the soils with high oxidation-reduction potential under active influence of microbe biomass.

Два последних десятилетия отмечены резко возросшим интересом к процессам, протекающим в окружающей среде в связи с добычей и переработкой руд. Нарастающий объем публикаций по этому вопросу составляет сотни наименований и включает статьи по загрязнению атмосферы, почв, поверхностных и подземных вод. Гораздо меньше публикаций по характеристике фазового состава продуктов выбросов [2, 6, 7, 8, 9, 11], как исходной точки «путешествия» загрязнителей окружающей среды. Вместе с тем, определение формы нахождения токсичных элементов дает важную информацию как об эколого-токсикологической опасности твердой фазы продуктов выбросов, так и позволяет более полно представить возможные механизмы миграции и трансформации техногенных соединений в депонирующих средах. Для решения этой задачи нами были отобраны пробы твердой фазы продуктов выбросов на заводе по обжигу арсенопиритового концентрата. Завод расположен на юго-восточной окраине г. Пласта (Челябинская область). Для определения уровня загрязненности почв техногенными соединениями мышьяка на расстоянии 0.2—10 км от завода в разных направлениях были отобраны 94 почвенные пробы в соответствии с методическими указаниями [4]. Анализ валовых концентраций тяжелых металлов и мышьяка выполнен рентгенофлуоресцентным методом на установке УРФА-3М (аналитик Т. В. Батуева).

Из литературных источников [5] известно, что при нагревании трехокись мышьяка легко возгоняется и, если температура поверхности, на которой конденсируются ее пары, превышает 310°C, то образуется стекловидная форма, называемая мышьяковым стеклом. Если конденсация происходит на поверхности с более низкой температурой, то получается мелкокристаллическая фаза трехоксида мышьяка.

В цехах обжигового завода при термической обработке арсенопиритовых руд образуются газы с высоким содержанием ряда элементов (мышьяка, серы, железа и др.). Эти газы поступают в серию очистных установок, в том числе на мокрую газоочистку. В результате негерметичности оборудования, соединительных узлов на трубах, кожухах, дымоносах внутри цехов происходит отложение неорганических соединений в виде корочек, налетов, выцветов из аэрозолей, паров, газов. Для изучения их состава нами отобраны пробы таких отложений с дымоносов, с труб перед скруберами (вход в мокрую газоочистку) и из труб перед выбросом газов в атмосферу. В пробах рентгенофазовым анализом установлены: арсенолит —  $As_2O_3$ , роценит —  $Fe_2SO_4 \cdot 4H_2O$  и гипс —  $CaSO_4 \cdot H_2O$ .

На дымоносах (проба № 5108) находятся отложения желтовато-зеленого цвета в виде налетов и корочек толщиной до 5 мм тонкозернистого сложения. По результатам рентгенофазового анализа, преобладающей фазой (до 70 %) является роценит, подчиненно развит арсенолит (до 25 %), в виде примеси (5 %) установлен гипс (табл. 1).

На трубах перед скруберами, перед входом в мокрую газоочистку, отложения более плотные, тонкодисперсные желтоватого (проба № 5107), зеленоватого (проба № 5107/1) цвета толщиной до 3 мм. Основным компонентом корочек является арсенолит (до 70 %). При этом, в желтоватых корочках роценит и гипс развиты примерно одинаково — до 15 %; в зеленоватых — гипс составляет до 25 % отложений, а роценит — не более 5 %. Изучение морфологии частиц пробы 5107 проведено на сканирующем электронном микроскопе SEM-535M. Результаты приведены на рисун-

Таблица 1

Содержание твердых фаз в составе отложений на обжиговом заводе (мас. %)

Фазы	Место отбора проб			
	дымо-насосы	перед скруберами		перед выбросом в атмосферу
	№ 5108	№ 5107	№ 5107/1	5106
Арсенолит	~ 25	~ 70	~ 70	~ 85 ? 90
Роценит	~ 70	~ 15	~ 5	~ 15 ? 10
Гипс	~ 5	~ 15	~ 25	

ках 1 и 2. Арсенолит образует глобулы без кристаллографических очертаний размером до 7 микрон (рис. 1), роценит представлен очень тонкодисперсной слабораскристаллизованной массой; гипс образует относительно крупные кристаллы размером до 50 микрон (рис. 2).

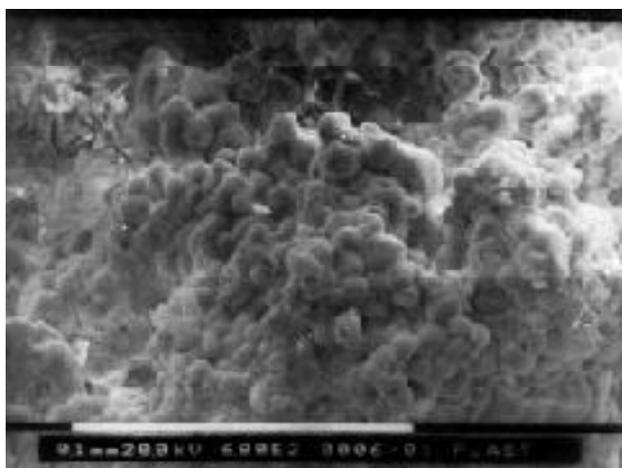


Рис. 1. Глобулярное строение отложений арсенолита на трубах перед скруберами. Обжиговый завод, проба 5107. Сканирующий электронный микроскоп SEM-535M, поле зрения 0.2 мм.

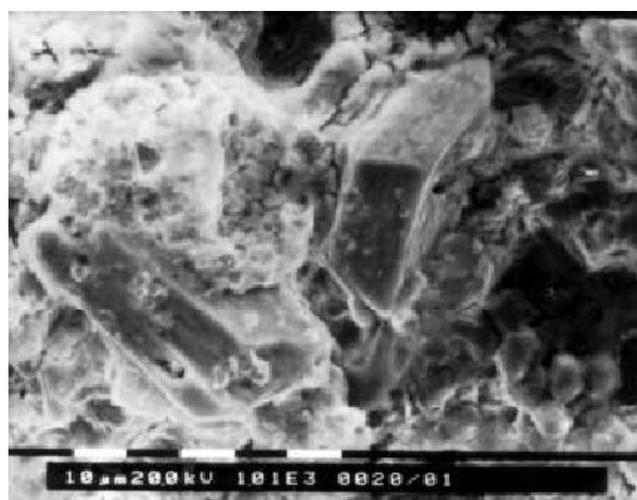


Рис. 2. Кристаллы гипса (1) и слабораскристаллизованый роценит (2) среди арсенолита. Обжиговый завод, проба 5107. Сканирующий электронный микроскоп SEM-535M, поле зрения 0.1 мм

Отложения пыли (проба № 5106), взятые из труб после газоочистки (непосредственно перед выбросом в атмосферу), представлены преимущественно арсенолитом (85—90 %) с примесью роценита (10—15 %). Рентгенограмма пробы пыли (№ 5106) представлена в табл. 2.

В целом, по результатам рентгенофазового анализа можно отметить, что на дымонасосах происходит отложение роценита; гипс характерен для отложений перед скруберами; содержание арсенолита возрастает по мере очищения газов и перед выбросом в атмосферу достигает 90 % от валового состава пыли.

При анализе содержаний мышьяка в почвах выделяются три зоны с различным уровнем концентраций. Первая зона — импактного воздействия техногенных выбросов завода. Содержания мышьяка колеблются от 450 до 5055 мг/кг. Ширина этой зоны составляет от 200 до 700 м от источника эмиссии — трубы обжигового завода высотой 50 м. Вторая зона — буферная, с содержаниями мышьяка в почвах от 80 до 450 мг/кг, выделяется уже условно и имеет ширину 0.5—2.5 км в зависимости от расположения по отношению к источнику эмиссии. Третья зона — почвы с содержаниями мышьяка, близкими к «локально-фоновым». Мы взяли этот термин в кавычки в связи с тем, что почвы, сформированные на делювии и элювии гранитоидов Кочкарского массива, характеризуются содержаниями мышьяка от 30 до 80 мг/кг.

Таблица 2

## Рентгенограмма пробы 5106

Проба 5106		Арсенолит [ 10, карта 4 -566]			Роценит [ 10, карта 16 - 699]		
I	d, Å	I	d, Å	hkl	I	d, Å	hkl
3	6.83				50	6.85	011, 020
40	6.39	63	6.394	111			
7	5.45				90	5.46	110
< 1	5.16				5	5.17	021
1	4.74				10	4.73	101
11	4.47				100	4.47	111, 120
7	3.98				70	3.97	002
5	3.40				60	3.40	040
3	3.28				10	3.27	131
100	3.192	100	3.195	222	50	3.22	112
4	2.978				40	2.985	032
5	2.960				50	2.953	140
1	2.190				5	2.906	210
21	2.763	28	2.768	400	10	2.770	141
3	2.571				40	2.569	051, 221
27	2.538	38	2.541	331			
1	2.468				5	2.470	150, 023
3	2.429				30	2.430	103
2	2.370				20	2.371	231
2	2.364				20	2.360	142
< 1	2.335				5	2.333	212
7	2.259	12	2.262	422			
< 1	2.178				5	2.179	061
10	2.130	17	2.132	511			
< 1	2.046				5	2.049	161, 161
17	1.958	27	1.957	440			
1	1.892				20	1.890	143
3	1.870	6	1.873	531			
3	1.844	5	1.846	600			
1	1.798				20	1.798	153
1	1.753				10	1.755	261, 261
1	1.723				20	1.725	063
12	1.670	21	1.670	622			
5	1.597	10	1.599	444			
12	1.550	22	1.551	711			
1	1.481	2	1.480	642			
7	1.441	12	1.442	731			
2	1.383	3	1.385	800			
6	1.353	10	1.353	733			
3	1.304	5	1.305	822			
2	1.279	3	1.278	751			
1	1.237	2	1.238	840			
3	1.215	5	1.216	911			
4	1.208	6	1.208	842			
1	1.181	1	1.1812	664			
2	1.160	3	1.1610	931			

Примечание: Условия съемки: дифрактометр ДРОН-2.0;  $\text{CuK}_\alpha$ , монохроматор. Лаборатория ИМин, оператор Т. М. Рябухина. Интенсивность рассчитана по высоте пиков.

Для определения форм нахождения мышьяка в почвах нами была реализована схема последовательных экстракций, использованная В. Б. Ильиным для почв Западной Сибири [3]. Конечное определение концентраций мышьяка в экстрактах проводили спектрофотометрически методом мышьякомolibденовой сини [5] на спектрофотометре СФ-26 при  $\lambda = 800$  нм.

Первая форма мышьяка — легкорастворимые соединения, извлекаемые из почвы 1 н раствором хлористого аммония с рН 6.9. Вторая — сульфиды мышьяка и его формы, связанные с гидроксидами алюминия. Из почвы эти соединения извлекаются 0.2 н раствором карбоната аммония с рН 9.0. Третья форма — соединения мышьяка, связанные с почвенными карбонатами. Извлекаются 0.01 м раствором NaOH. Пятая форма мышьяка — труднорастворимые соединения, извлекаемые из почвы 0.5 н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с рН 0.27.

Анализ полученных данных (табл. 3) свидетельствует о том, что основная часть соединений мышьяка связана с двумя основными формами — органическим веществом почвенного профиля и

прочносвязанными нерастворимыми соединениями. Существенную роль играют также соединения мышьяка, связанные с гидроксидами алюминия.

Интерпретация полученных результатов сводится к следующему. Исследования состояния мышьяка в почвах, выполненные Велшем [12], показали, что окисление арсенидов в арсенаты происходит при потенциале почв в пределах + 100 мВ. При преобладающем значении Eh южноуральских черноземов в пределах 500—550 мВ, арсенид является неустойчивым соединением и будет окисляться до арсенатных форм. В случае когда, кроме окислительно-восстановительных процессов, при преобразовании соединений мышьяка существенную (а в почвах — ведущую) роль играют процессы биометилирования, конечным продуктом является диметиларсиновая кислота и оксид триметиларсина [1]. Эти соединения, во-первых, хорошо выводятся из почвы, во-вторых, характеризуются величинами токсичности примерно 0.01 токсичности соединений трехвалентного мышьяка [1]. В условиях выщелоченных и полнопрофильных черноземов, развитых в районе г. Пласта, основная часть трехвалентного техногенного мышьяка окисляется и превращается в соединения пятивалентного мышьяка. Высокие содержания элемента в вытяжке NaOH (см. табл. 3) свидетельствуют о том, что мы имеем еще и активно идущий процесс образования металлоорганических комплексов.

Высокие значения величины остатка после всех экстракций (см. табл. 3) указывают на существование соединений мышьяка, не извлекаемых применявшимися экстрагентами. Это могут быть как арсениды (арсениопирит, поступающий на обжиг), так и мышьяк, входящий изоморфно в кристаллическую решетку силикатов почв.

Таблица 3

Валовые содержания и формы мышьяка (мг/кг) в почвах района г. Пласта

Тип зоны	Валовые содержания	Экстрагенты и формы					Остаток, % от валового содержания
		NH <sub>4</sub> Cl I	(NH <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> II	Трилон Б III	NaOH IV	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> V	
Импактного воздействия выбросов	2259	1.3	24.0	1.2	720.4	19.2	66.1
	5055	2.0	31.1	1.8	1920.9	20.4	60.9
	1279	1.8	18.4	0.9	409.3	20.1	64.8
	1028	1.6	17.9	2.1	308.4	17.5	66.2
Буферная	441	0.8	4.7	0.8	78.6	3.5	79.9
	347	1.2	3.2	1.1	77.3	5.0	74.7
	412	1.3	2.9	1.6	69.4	3.8	80.8
Регионально-фоновых почв	31	-	1.6	-	4.8	-	79.3
	85	0.8	1.7	0.6	6.3	-	88.9
	102	1.0	1.1	0.8	12.9	1.6	82.9

### Литература

1. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208 с.
2. Елатьевский П. В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 253 с.
3. Ильин В. Б., Конарбаева Г. А. Мышьяк в почвах Западной Сибири в связи с региональным мониторингом окружающей среды // Почвоведение, 1995, № 5. С. 634—638.
4. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982. 112 с.
5. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука, 1976. 242 с.
6. Филиппова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М.: Химия, 1975. 280 с.
7. Щербакова Е. П. Формы нахождения меди и свинца в пыли с Дзержинского медеплавильного комбината // Уральский минералогический сборник, № 2. Екатеринбург, 1993. С. 204—208.
8. Glowiak B., Zwodziak A., Zwodziak J. Studies on atmospheric pollution contributed by air-borne copper and zinc particulates around a copper smelter // Environ. Protect. Engineering, 1979, № 2. P. 145—153.
9. Harrison R., Williams C. Physico-chemical characterization of atmospheric trace metal emissions from a Primary zinc-lead smelter // Sci. Total Environ. , 1983, V. 31. P. 129—140.
10. Powder diffraction file. Data Cards. Inorganic section Sets 1-34 — joint Committee on powder diffraction standarts. Swartmore, Pennsylvania, USA, 1948—1984.

11. *Scokart P., Meens-Vardinne K., De Borger R.* Mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelter // *Water, Air, Soil Pollut.* , 1983, V. 20. P. 461—463.
12. *Walsh L., Keeney D.* Arsenical pesticides. *Amer. Chem. Soc.*, 1975. 281 p.