

## СОДЕРЖАНИЕ СВЕРХТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Ba, La, Ce) В ПОЧВАХ ЧЕРЕПОВЕЦКОЙ ТЕХНОГЕОХИМИЧЕСКОЙ АНОМАЛИИ

*Ю. Н. Водяницкий, А. Т. Савичев, О. Б. Рогова*

Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

С помощью рентенорадиометрического метода, модифицированного для диагностики сверхтяжелых металлов Ba, La, Ce, изучено их содержание в почвах Череповецкой техногеохимической аномалии. Значения техногенности сверхтяжелых металлов достигают максимума вблизи комбината «Северсталь». Особенно это характерно для La и Ce, доля техногенности которых доходит до 30–43%. Это отражает аккумулятивный характер профильного распределения La и Ce, тогда как на фоновых территориях в гумидных ландшафтах распределение элювиальное.

*Ключевые слова:* тяжелые металлы, загрязнение, доля техногенности.

Череповецкая техногеохимическая аномалия сформировалась под влиянием аэральных выбросов крупнейшего на северо-западе комбината черной металлургии «Северсталь». Долгие годы комбинат выбрасывал аэрозоли и пыль, содержащие тяжелые металлы и оседавшие на почвы в радиусе 70–80 км (Дончева и др. 1992).

Хорошо изучено в этих загрязненных почвах содержание таких тяжелых металлов, как Zn, Cu, Ni, Pb, Cr (Водяницкий и др., 1995). Особенно заметно загрязнение несвойственными для данных почв соединениями, например, сильномагнитным оксидом железа магнетитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это фиксируется по необычно высоким значениям магнитной восприимчивости верхнего слоя почвы (Водяницкий, Добровольский, 1998). О возможности загрязнения почв сверхтяжелыми металлами (начиная Cs с атомным номером 55) не было известно. Источником лантанидов является производство минеральных фосфорных удобрений, редкоземельных и черных металлов (Ce используется при легировании высокопрочного чугуна и железных сплавов), а также при сжигании на тепловых станциях углей, обогащенных лантанидами (Иванов, 1997). Барий содержится в пыли цехов литья и обработки чугуна (Иванов, 1994). На металлургическом комбинате «Северсталь» имеются производства, выбрасывающие сверхтяжелые металлы: агломерационные цеха, домы, ТЭЦ, сжигающая уголь. Они могут быть источником загрязнения почв в районе г. Череповец этими поллютантами.

Отсутствие информации связано с трудностью диагностики сверхтяжелых металлов. В последние годы изучение сверхтяжелых металлов прово-

дят с помощью дорогого метода масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) (Переломов, 2007). Установлено, что содержание в почвах многих лантанидов превосходит количество кадмия, а концентрации лантана (La), церия (Ce) и неодима (Nd) сопоставимы с содержанием таких хорошо изученных тяжелых металлов, как медь, хром или свинец (Переломов, 2007). С применением дорогого нейтронно-активационного анализа на ядерном реакторе с использованием гамма-спектрометра в почвах определяют различные рассеянные элементы: Hf, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu, Th, U – при низкой их концентрации (Никонов и др., 1999).

Наиболее простым и дешевым методом изучения тяжелых металлов в почвах является рентгенофлуоресцентный (Савичев, Сорокин, 2000). Но при материале анода рентгеновской трубки, состоящего из Mo, Rh, Ag, и обычном напряжении 35–40 кВ диагностика сверхтяжелых металлов возможна только по L-линиям. Их интенсивности в несколько раз ниже интенсивностей K-линий, к тому же слабые L-линии накладываются на яркие K-линии макроэлементов. Ниобий с атомной массой 41 – последний диагностируемый элемент при традиционном рентгенофлуоресцентном анализе, поскольку далее по энергетическому спектру расположены линии рассеяния материала анода, а элементы с порядковыми номерами, расположенными за элементами материала анода, не возбуждаются вовсе.

Ситуация коренным образом меняется при использовании разновидности рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа – рентгенорадиометрического способа, когда образец возбуждается не за счет излучения рентгеновской трубкой, а радиоизотопным источником с высокой энергией излучения. Для этой цели лучше всего подходит изотопный источник <sup>241</sup>Am. Преимущество этого подхода в том, что он активно возбуждает K-линии тяжелых элементов, которые не перекрываются с линиями макроэлементов. Другие преимущества метода: малое фоновое излучение по сравнению с рентгеновскими трубками, высокая стабильность излучения и малые размеры (Савичев, Водяницкий, 2009).

В работе мы использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор Tefa-6111(Ortec), на котором вместо традиционного возбуждения образца излучением рентгеновской трубки применялось возбуждение изотопным источником <sup>241</sup>Am с энергией излучения 59 кэВ и активностью 37.109 с<sup>-1</sup>. Пробоподготовка для рентгенорадиометрического способа проста: порошок образца насыпают в полиэтиленовую кювету с майларовым дном, толщиной 5 мкм. Масса порошка около 8 г, причем точного соблюдения массы навески не требуется.

Целью исследований было определение содержания сверхтяжелых металлов (Ba, La, Ce) методом рентгенорадиометрии в почвах Череповецкой техногеохимической аномалии, о которых ранее информации не имелось.

Проанализировано 16 образцов дерново-карбонатных почв, отобранных в 1993 г. из четырех разрезов, расположенных на разных расстояниях (разр. 1 – в 2 км, разр. 2 – в 5 км, разр. 3 – в 8 км, разр. 4 – в 25 км) к северу от металлургического комбината «Северсталь».

До обсуждения результатов обратимся к литературным данным о содержании сверхтяжелых металлов в почвах. Оказывается, эти данные сильно варьируют. В сводке Кабаты-Пендиас и Пендиас (1989) значения кларков лантанидов, предложенные разными авторами, изменяются для La от 29.5 до 40 мг/кг, для Ce от 29.5 до 50 мг/кг. Что касается бария, то его почвенного кларка в этой монографии нет. Такая неудовлетворительная ситуация связана с недостатком аналитических данных. Использование дешевого и экспресс рентгенорадиометрического анализа сверхтяжелых металлов позволит получить данные о содержании сверхтяжелых металлов в почвах и закрыть множество белых пятен на почвенной карте. Мы в качестве кларков металлов выбрали наиболее авторитетные данные для Ba (Иванов, 1994) и усредненные данные для La и Ce (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989) (таблица).

В почвах среднее содержание бария несколько ниже кларка, а лантана и церия – выше. Поскольку образцы взяты на территории техногеохимической аномалии, важно установить в какой мере содержание сверхтяжелых металлов имеет генетическую (природно-геохимическую) природу, а в какой – техногенную. Используем для этого несколько геохимических критериев.

Оценим степень накопления сверхтяжелых металлов в верхнем горизонте с помощью простейшего коэффициента обогащения КО относительно подстилающей породы (Перельман, Касимов, 1999):

$$КО = C_A : C_C,$$

где  $C_A$  и  $C_C$  содержание металла в гор. А и С. Затем долю техногенности  $Tg^1$  металла (% от валового) можно подсчитать из выражения (Baron et al., 2006):

$$Tg^1 = 100 \cdot (КО - 1) : КО.$$

Для лантана по мере удаления от комбината доля техногенности  $Tg^1$  снижается в следующем порядке: 38 → 18 → 18 → 15%. Таким образом, в максимуме лантан накапливается в верхнем слое почвы вблизи комбината.

Для церия по мере удаления от комбината доля техногенности  $Tg^1$  уменьшается в следующем порядке: 37 → 17 → 8 → 0%. И его максимальное накопление приходится на верхний слой почвы вблизи комбината.

Ситуация с барием менее выразительна, хотя доля техногенности  $Tg^1$  также убывает по мере удаления от комбината: 19 → 11 → 8 → 5%. Более низкие ее значения связаны с большим содержанием бария в подстилающей породе.

Содержание сверхтяжелых металлов ( $M$ , мг/кг) в почвах и доли техногенности  $Tg$  металлов (% от валового), рассчитанные по разным формулам

№ разреза	Горизонт	Глубина, см	Барий				Лантан				Церий			
			$M$	$Tg^1$	$Tg^2$	$Tg^3$	$M$	$Tg^1$	$Tg^2$	$Tg^3$	$M$	$Tg^1$	$Tg^2$	$Tg^3$
1	А пах	0–10	492	19	10	25	47	38	30	43	69	37	30	42
		10–20	490				44				68			
	В1	30–47	527				50				74			
		Сса	70–85	396				29			43			
2	А пах	10–20	471	11	0	17	39	18	3	23	58	17	2	22
		В1g	30–38	529				44			65			
	Сgca	38–60	481				35				46			
		60–96	417				32				48			
3	А пах	0–10	509	8	19	17	44	18	27	25	62	8	19	17
		10–20	493				39				64			
	АВ	30–42	515				49				66			
		ВСса	66–85	466				36			57			
4	А пах	0–10	520	5	9	9	42	15	19	18	55	0	3	3
		10–20	520				40				57			
	В1	30–51	530				35				51			
		ВС	53–66	496				36			56			
Среднее			491				40				59			
Кларк в почве			554*				34**				43**			

\* Кларк Ba в почве по Иванову (1994).

\*\* Усредненные кларки La и Ce в почве по Кабата-Пендиас, Пендиас (1989).

Интерпретация доли техногенности  $Tg^1$  как показателя накопления аэральных поллютантов может быть достоверной при условии исходно однородного профиля почвы. Но это бывает редко. Чаще профиль литологически неоднороден, что отражается в варьировании гранулометрического состава и содержания тяжелых металлов, ассоциированных с илистой фракцией. Поэтому для многих почв более надежными являются показатели, основанные на учете консервативных минералов или элементов-свидетелей. А.А. Роде (1971) предложил применять в качестве нормирующего консервативного элемента такие минералы-свидетели, как кварц, циркон, турмалин, гранат. В качестве нормирующего консервативного элемента можно использовать алюминий.

На этом основан второй коэффициент техногенности тяжелых металлов. При определении уточненного коэффициента обогащенности почвы тяжелыми металлами и металлоидами (УКО) содержание тяжелых металлов и металлоидов нормируется на количество алюминия как консервативного элемента, находящегося преимущественно в составе алюмосиликатов (Baron et al., 2006):

$$\text{УКО} = (\text{Me}_A : \text{Al}_A) : (\text{Me}_C : \text{Al}_C),$$

где  $\text{Me}_A$  и  $\text{Me}_C$  – валовое содержание данного тяжелого металла (металлоида) в гор. А и гор. С;  $\text{Al}_A$  и  $\text{Al}_C$  – валовое содержание алюминия в гор. А и гор. С. После этого рассчитывали долю техногенности  $Tg^2$  по вышеприведенной формуле.

Проверка показателя  $Tg^2$  свинца показала высокое согласие с данными о техногенности, полученными на основе изучения изотопного состава Pb в сильно и давно загрязненных почвах юга Франции (Baron et al., 2006).

Наши результаты показали, что значение величин доли техногенности металлов в разр. 2, находящемся относительно близко к источнику загрязнения, существенно ниже (0–3%), чем в других почвах. Вероятная причина в том, что эта почва образовалась на сильнокарбонатной морене, валовое содержание CaO в гор. Сгса составляет 10,2%. Между тем, в этих карбонатных почвах увеличение содержания CaO приводит к закономерному снижению количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : коэффициент корреляции для  $n = 12$  составляет  $r = -0.58$ , достоверный при  $P = 0.95$ . Уравнение регрессии показывает, что увеличение содержания в почве CaO на 3% приводит к снижению содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 1%. При высоком варьировании содержания карбонатов их влияние на количество алюминия может быть ощутимым. Поэтому мы внесли поправку в содержание алюминия:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{испр}) = \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.33 \cdot \text{CaO}.$$

После этого рассчитали новое значение коэффициента обогащенности почвы сверхтяжелыми металлами (НКО) и, соответственно, новую долю их техногенности  $Tg^3$ . В разр. 2 доля техногенности металлов теперь увеличилась до 17–23%, что согласуется с положением разреза в геохимической катене.

Для лантана по мере удаления от комбината доля техногенности  $Tg^3$  снижается в следующем порядке: 43 → 23 → 25 → 18%. Таким образом, максимум накопления лантана находится в верхнем слое почвы вблизи комбината. Для церия по мере удаления от комбината доля техногенности  $Tg^3$  снижается в следующем порядке: 42 → 22 → 17 → 3%, т.е. его максимум приходится на верхний слой почвы вблизи комбината. Для бария доля техногенности  $Tg^3$  также убывают по мере удаления от комбината: 25 → 17 → 17 → 9%, хотя значения техногенности ниже, чем лантанидов.

Таким образом, подсчет по разным формулам дает близкие значения техногенности сверхтяжелых металлов, которые достигают максимума вблизи комбината. Особенно это характерно для La и Ce, для которых значения  $Tg^3$  доходят до 30–43%. Это отражает аккумулятивный характер профилевого распределения La и Ce в зоне техногеохимической аномалии, тогда как на фоновых территориях в гумидных ландшафтах характерно их элювиальное распределение (Иванов, 1997; Переломов, 2007).

В заключение подчеркнем, что массовое изучение содержания сверхтяжелых металлов в почвах дешевым и экспресс рентгенрадиометрическим методом позволит внести вклад в нерешенную проблему определения величин кларков (глобальных и региональных) в почвах. Кроме того, можно будет выявлять природные (положительные и отрицательные) и техногенные аномалии сверхтяжелых металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А., Сорокин С.Е., Фатеева Н.М.* Техно-геохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 1995. № 4. С. 498–507.
- Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В.* Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почв. ин-т им. Докучаева, 1998. 216 с.
- Дончева А.В., Казакова Л.К., Калуцков В.Н.* Ландшафтная индикация загрязнений природной среды. М.: Экология, 1992.
- Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1994. Кн. 2. 303 с.
- Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. М.: Экология, 1997. Кн. 6. 606 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
- Никонов В.В., Лукина Н.В., Фронтасьева М.В.* Рассеянные элементы в подзолистых Al-Fe-гумусовых почвах в условиях воздушного загрязнения медно-никелевым производством и изменения литогенного фона // Почвоведение. 1999. № 3. С. 370–382.
- Переломов Л.В.* Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв // Агрохимия. 2007. № 11. С. 85–96.
- Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 763 с.
- Савичев А.Т., Сорокин С.Е.* Рентгенфлуоресцентный анализ содержания микроэлементов и тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 2000. № 12. С. 71–74.
- Роде А.А.* Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-е, 1971. 92 с.
- Baron S., Carignan J., Ploquin A.* Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year-old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319–5326.

## **СОРБЦИЯ ЦИНКА И МЕДИ В ПОЧВАХ ЗОНЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧЕРЕПОВЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА**

*О. Б. Рогова, Ю. Н. Водяницкий*

Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

Описаны закономерности поглощения цинка и меди агродерново-карбонатными почвами района Череповецкого металлургического комбината. Изотермы сорбции демонстрируют высокое сродство ППК изучаемых почв к цинку и меди. Проведена аппроксимация экспериментально полученных изотерм тремя методами: Фрейндлиха, Лэнгмюра, Дибинина–Радушкевича. Показано, что модель Лэнгмюра не может быть применена к большинству изотерм. Модель Дибинина–Радушкевича хорошо аппроксимирует полученные данные и дает возможность термодинамической характеристики процесса адсорбции. Согласно полученным показателям установлено, что наиболее существенный вклад в сорбционные процессы вносят минералы оксидов и гидроксидов железа. Проанализированы коэффициенты аппроксимации изотерм адсорбции различными уравнениями. Рекомендовано использовать уравнение Дибинина–Радушкевича в тех случаях, когда уравнение Лэнгмюра неприменимо.

*Ключевые слова:* изотермы адсорбции, тяжелые металлы, сорбция цинка, сорбция меди, уравнение Дибинина–Радушкевича.

Исследования в районе Череповецкого металлургического комбината, включающие определение общего количества Zn и Cu, проводились неоднократно (Лычкина, 1980; Водяницкий и др., 1995). Они выявили, что при относительном превышении этого показателя в почвах зон с разной степенью аэрального загрязнения по сравнению с фоновыми почвами, его абсолютные значения нигде не превышают ПДК, что подтверждается и нашими данными. Установлен аномально низкий геохимический фон данного региона (Герасимов, 1995). Однако факторы, влияющие на сорбцию Zn и Cu почвами, не изучались.

### **ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ**

Изучались агродерново-карбонатные почвы в районе Череповецкой техногеохимической аномалии. Четыре реперных разреза были заложены на расстоянии 2, 5, 8 и 25 км севернее металлургического комбината в соответствии с преобладающими воздушными потоками.