

УДАЛЕНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ МЕДИ ИЗ ПОЧВЫ

Г.Ф. Галстян, А.Р. Алексанян

Государственный инженерный университет Армении (Политехник)

Изучены опасные загрязнители, приводящие к загрязнению окружающей среды. Показано, что среди наиболее опасных загрязнителей особое место занимают тяжелые металлы. Принимая во внимание тот факт, что загрязнение почв тяжелыми металлами является актуальной задачей для Армении, представлены результаты исследований почв, содержащих тяжелые металлы, в частности медь. Исследования проводились на территориях, прилегающих к Зангезурскому медно-молибденовому комбинату, потенциально подверженных загрязнению медью. Выявлено, что на исследуемых участках наблюдается повышенное содержание меди. В качестве метода удаления загрязнения предлагается использовать армянские природные цеолиты.

Ключевые слова: загрязнение почв, тяжелые металлы, медь, цеолиты.

Введение. Бурное развитие промышленности, энергетики и полномасштабная эксплуатация транспорта и горнодобывающей промышленности привели к резкому загрязнению окружающей среды. В последнее время среди наиболее опасных загрязнителей свое постоянное место занимают тяжелые металлы.

Согласно одной из известных классификаций тяжелых металлов, основанной на степени токсичности для живых организмов [1], к очень токсичным тяжелым металлам относятся Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Rb, Ag, Cd, Hg, Pb, Sb, Pt.

Основными источниками техногенного поступления тяжелых металлов в почву являются [1,2]:

- карьеры и шахты при добыче полиметаллических руд;
- предприятия цветной и черной металлургии;
- электростанции, сжигающие уголь;
- металлообрабатывающие предприятия;
- автотранспорт;
- минеральные и органические удобрения, сточные воды и отходы животноводческих комплексов.

Возрастающие объемы промышленных выбросов вызывают беспокойство экологов. Одной из экологических характеристик тяжелых металлов является знание их фонового содержания в почвах и параметры возможного техногенного изменения, что позволяет осуществлять контроль за состоянием почвенного покрова, определять темпы и степень загрязнения его тяжелыми металлами. В основном, фоновым считается уровень содержания тяжелых металлов в почве на отдаленных от техногенного загрязнения участках [3].

Доказано, что без вмешательства почва может достаточно долго оставаться загрязненной тяжелыми металлами, в частности, например, первый период полураспада меди варьируется от 300 до 1500 лет, при этом проявляя свое негативное воздействие на биоту [4,5].

Уровень содержания тяжелых металлов и их распределения в почвенном покрове имеют разный характер и в основном зависят от миграции и аккумуляции. Характер и форма миграции тяжелых металлов определяются свойствами элементов, реакционной способностью и характером образуемых связей, а также условиями, при которых происходит миграция: температурой, влажностью, величиной pH и т.д. Так, было обнаружено, что радиус загрязнения тяжелыми металлами простирается от 1...5 км и до 0,2 м в глубину при сильном загрязнении 1,6 м.

В современной литературе наиболее часто встречаются случаи обработки техногенной среды цеолитами, которые являются эффективным и доступным сырьем. Цеолиты в качестве адсорбента используются как в природном, так и в модифицированном виде. Так, в исследованиях [6,7] показано, что цеолит, модифицированный азотсодержащими полимерами, избирательно адсорбирует цветные металлы. Такой метод модификации не может быть применим для очистки почвы, поскольку модификаторы могут излишне загрязнять почву [6,7]. Одним из способов модификации цеолита является обработка кислотами, что позволяет без внедрения других модификаторов изменить структуру поверхности цеолита, делая таким образом его более активным по отношению к загрязнителю [8].

Постановка задачи и обоснование методики. Очистка почв, содержащих тяжелые металлы, является актуальной задачей. В данной статье обсуждаются результаты исследований почвы на территориях, примыкающих к Зангезурскому медно-молибденовому комбинату (ЗММК), а также предлагается метод очистки почвы от тяжелых металлов. Медь входит в ряд основных загрязнителей на данной территории, класс опасности II [9]. Все исследования проводились на примере меди. Методика обработки образцов для химического анализа проводилась согласно [2]. В результате анализа почвы были определены: величина pH, содержание гигроскопичной воды, общее содержание

минеральных веществ, содержание меди. Исследован процесс адсорбции тяжелых металлов цеолитами. В качестве модели для адсорбции были выбраны растворы с содержанием меди 37,5 мг/л и нитрата аммония 2 г/л. Адсорбция проводилась в условиях перемешивания с продолжительностью 24 часа. Для построения кинетических кривых были отобраны пробы соответственно через 20, 60, 90, 110 мин после начала процесса адсорбции.

Пробы почвы отбирались из 5-и точек:

- с производственной территории ЗММК (обогащительная фабрика);
- с территории отвала;
- с территории Арцваникского хвостохранилища;
- с территории, отдаленной на 5 км от производства без техногенного воздействия;
- с территории рядом с автострадой.

Результаты исследования. Как было ранее отмечено, процесс адсорбции обосновывается свойствами исследуемой почвы. Результаты исследований по определению свойств почвы приведены в таблице.

Таблица

Результаты анализа почвы на исследуемых участках

N	Номер пробы	Гигроскопичная вода, %	Коэффициент гигроскопичности, К	Содержание минеральных веществ, %	pH	Общее количество меди, мг/кг
1	3	31,25	1,45	96,73	6,2	37,5
2	1	17,6	1,2	99,60	6,9	45,0
3	2	5	1,05	99,75	5,3	7,2
4	4 (глубина)					
	20 см	5,26	1,05	99,73	7,9	7,1
	40 см	11,11	1,12	94,76	8	6,7
	60 см	11,11	1,12	94,76	8	6,2
5	5 (глубина)					
	20 см	10,5	1,12	98,71	6,5	9,8
	40 см	5,6	1,05	99,74	7,1	9,5
	60 см	11,11	1,12	98,66	5,5	9,1

Из таблицы видно, что наиболее высокое количество меди наблюдалось в почве из производственной зоны и хвостохранилища, что вполне закономерно. Наименьшее количество меди наблюдалось в нетехногенной зоне, но по количеству оно равно меди из отвала, что, по всей вероятности, объясняется тем,

что на исследуемой территории ранее наблюдалось высокое содержание тяжелых металлов. Сравнительно высокое содержание меди в пробах из автострады, естественно, объясняется автотранспортными выбросами. Из проб 4 и 5 видно также, что содержание меди уменьшается в зависимости от глубины. Исходя из вышесказанного, а также из приведенных в таблице данных, следует, что медь в основном содержится в гуминовых слоях почвы и зависит от величины рН. Наибольшее содержание меди наблюдается при значении рН=7...8, что закономерно, так как при низком значении рН медь находится в виде растворимых соединений и путем вымывания переходит в подземные воды.

Таким образом, с экологической точки зрения на исследуемой территории выявлены две зоны, в которых необходимо провести мероприятия по очистке почвы от меди. Согласно [9], предельно допустимая концентрация (ПДК) меди в почве составляет 3 мг/кг, а по приведенным данным в пробах 3 и 1 наблюдается повышенное содержание меди, что объясняется техногенным фактором.

С целью выявления оптимальной массы цеолита для адсорбции меди процесс проводился в растворах с содержанием Cu^{2+} при вышеуказанных условиях с массой цеолита $g=1...9$ г. Исследования проводились на природных цеолитах Ноемберянского месторождения (клиноптилолит). Результаты приведены на рис. 1.

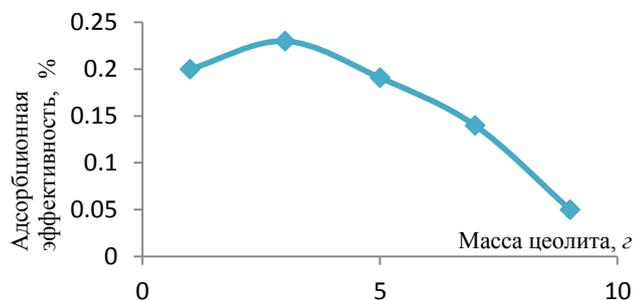


Рис. 1. Зависимость адсорбционной эффективности от массы цеолита

Согласно данным рис. 1, оптимальное количество цеолита для адсорбции с содержанием Cu^{2+} 37,5 мг/л составляет $g=2...3$ г/л.

Исследование процесса кинетики проводилось путем построения кинетических кривых. Концентрация меди в растворах соответствует содержанию Cu^{2+} в почве производственной территории. Для сравнения исследовались растворы с содержанием меди аналогично количеству

содержания меди на незагрязненных территориях. Адсорбция проводилась при $\text{pH}=5$, $t=15^\circ\text{C}$, $\tau=20\text{...}100$ мин, растворы аммиаката и сульфата меди с содержанием 37,5 и 7 мг/л.

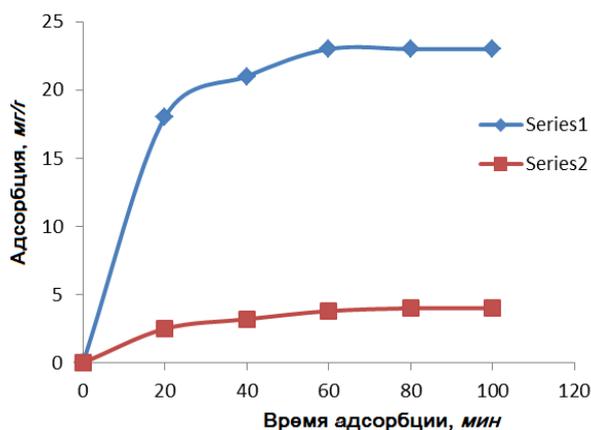


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции меди на природном клиноптилолите из растворов аммиаката меди (series 1) и сульфата меди (series 2) при концентрации 37,5 мг/л

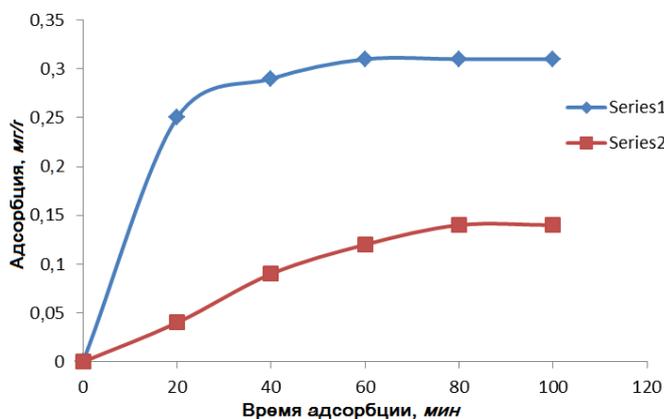


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции меди на природном клиноптилолите из растворов аммиаката меди (series 1) и сульфата меди (series 2) при концентрации 7 мг/л

Как видно из рис. 2 и 3, скорость сорбции наиболее высокая в первые 20 мин, а при сорбции из раствора сульфата меди максимальная сорбция

достигается спустя 60...80 мин. Процесс сорбции в дальнейшем замедляется, что объясняется наступлением равновесия. Из данных видно также, что сорбция меди из аммонийной формы в 5,5 раза более эффективна, чем из сульфатной формы. Как ранее было сказано [6], аммиакат меди более стабилен, чем аммиакат других металлов, что позволит произвести избирательную сорбцию меди из почвы.

Заключение. Исходя из вышесказанного, приходим к выводу, что очистку почвенного покрова загрязненной территории комбината можно произвести обработкой почвы слабым раствором NH_4NO_3 , тем самым достигнув значения рН почвы 4,5...5, после чего добавляется 10 г/кг клиноптилолита. За счет адсорбции и образования стабильных комплексов медь, оставаясь в почве, тем не менее изолируется и не участвует в круговороте веществ.

Литература

1. **Ильин В.Б.** Тяжелые металлы в системе почва-растение.- Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991.-151 с.
2. **Уваров Г.И., Голушов П.В.** Практикум по почвоведению с основами бонитировки почв.- Белгород, 2004.- 85 с.
3. **Алексеев В.А.** Геохимия ландшафта и окружающая среда.- М.: Наука, 1990.- 140 с.
4. **Iimura R., Ito H., Chino M.** Behaviour of contaminant heavy metals in soil-plant system// Proc. Inst. Sem. SEFMIA.- Tokio, 1977.- P.357-364.
5. **Позняк С.С.** Содержание тяжелых металлов Pb, Ni, Zn, Cu, Mn, Zr, Cr, Co и Sn в почвах Центральной зоны Республики Беларусь // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Экономика и экологический менеджмент.- М., 2011.- ISSN 2072-2397.- С. 254-264.
6. Аммиакаты нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$. Термолиз при пониженном давлении / **С.С. Дюкарев, И.В. Морозов, Л.Н. Решетова и др.** // Журнал Неорг. хим.- 1999.- С.45-49.
7. **Марченков Т.Г., Кунилова М.В., Зверев И.В.** Исследование свойств и структуры природных цеолитов, модифицированных тиокарбамидом и моноэтаноламином // Материалы 11 Межд.науч. конф. "Научные основы и процессы переработки руд и техногенного сырья", 22-27 мая 2006г.- Екатеринбург, 2006.- С. 225-227.
8. Цеолиты Амурской области / **В.В. Юрков, С.В. Ланкин и др.** // Вестник ДВО РАН.- 2004.- N1.- С. 69-79.
9. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.- РФ, 2006.

*Поступила в редакцию 15.12.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

ՀՈՂԱԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ՏԵԽՆԱԾԻՆ ՊՂՆՁԻՑ

Գ.Ֆ. Գալստյան, Ա.Ռ. Ալեքսանյան

Ներկայացված են ծանր մետաղներ, մասնավորապես՝ պղինձ պարունակող հողերի ուսումնասիրության արդյունքները: Հաշվի առնելով այն հանգամանքը, որ հողաձածկույթի՝ ծանր մետաղներով աղտոտման հետազոտությունը արդիական խնդիր է Հայաստանի համար, և այն, որ Զանգեզուրի պղնձա-մոլիբդենային կոմբինատի հարակից տարածքները կարող են աղտոտված լինել պղնձով, ուսումնասիրություններն իրականացվել են նշված տարածքում: Հետազոտությունների արդյունքում պարզ է դարձել, որ ուսումնասիրվող տարածքներում նկատվում է պղնձի բարձր պարունակություն, իսկ պնդձի հեռացման համար առաջարկվում է կիրառել հայկական բնական ցեոլիտները:

Առանցքային բառեր. հողի աղտոտում, ծանր մետաղներ, պղինձ, ցեոլիտներ:

REMOVAL OF TECHNOGENIC COPPER FROM SOIL

G.F. Galstyan, A.R. Aleksanyan

Dangerous materials causing environment pollution are studied. It is shown that some of the most dangerous pollutants are heavy metals. The investigation results of the soil containing heavy metals, particularly copper are introduced. Taking into account the fact that the soil pollution by heavy metals is an important problem for Armenia, the territories adjacent to Zangezur copper-molybdenum combine potentially exposed to the pollution by copper are investigated. The results of research have revealed that the studied areas have an increased content of copper. For neutralizing the pollution, the use of Armenian natural zeolites is proposed.

Keywords: soil pollution, heavy metals, copper, zeolites.