

УДК 550.47:57.044

DOI: 10.24930/1681-9004-2022-22-1-135-147

Миграция элементов из отходов переработки медеплавильных шлаков в систему торф–растения

А. Л. Котельникова, Е. С. Золотова, В. Ф. Рябинин

Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15,
e-mails: kotelnikova@prm.uran.ru, afalinakate@gmail.com, ryabininvf@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021 г., принята к печати 13.10.2021 г.

Объект исследований. Отходы переработки шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (“технический песок СУМЗ”) представляют собой тонкодисперсный (размер частиц менее 0.05 мм) материал, механоактивированный при дроблении литого шлака; по фазовому составу преобладают фаялит и железистое стекло, содержащие повышенную концентрацию меди, цинка и других халькофильных элементов. **Материалы и методы.** Для изучения миграции элементов из отходов в почвенно-растительную систему проводили натурный эксперимент на территории Института геологии и геохимии УрО РАН (юго-западная часть Екатеринбурга, Свердловская область). Почвенный субстрат готовили из нейтрализованного известью верхового торфа (рН 6.6) с добавлением “технического песка” по 5, 10 и 20 мас. %. На пробных площадках (1 м²) выращивали смесь газонных трав. После вегетационного периода отбирали методом “конверта” образцы газонной травы (без разделения по видам) вместе с корневой частью и торфогрунтом, высушивали при комнатной температуре до постоянной массы и измельчали. Химический анализ образцов проведен в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре NexION-300S. **Результаты.** В ходе эксперимента исследована мобилизация элементов из “технического песка СУМЗ” в верховой торф за летний период, показано распределение элементов в подземной и надземной частях газонных трав, рассчитаны коэффициенты накопления. К осени во всех почвенных субстратах с отходами в 2–3 раза снижается содержание большинства элементов – Zn, Cu, Co, S, As, Pb, Mo. Надземная часть газонных трав имеет более низкую концентрацию рассмотренных элементов по сравнению с корнями, наибольшая разница отмечена для Co, Cd, Cu, W. Для газонных трав, выращенных на субстратах с разным соотношением “технического песка СУМЗ”, выявлены более низкие коэффициенты накопления тяжелых металлов по сравнению с растениями на исходном торфе. С увеличением доли отходов снижаются коэффициенты Na, Ba, Mo, As, Cd, Pb, увеличиваются – Li и Rb. **Заключение.** Результаты исследований вносят вклад в изучение миграции элементов из отходов цветной металлургии в почвенно-растительные системы.

Ключевые слова: медеплавильные шлаки, миграция элементов, коэффициенты накопления элементов, тяжелые металлы

Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-А18-118052590028-9, с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляются при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № 075-15-2021-680

The migration of elements from the processing waste of copper smelting slags into the ombrotrophic peat and plants

Alla L. Kotelnikova, Ekaterina S. Zolotova, Viktor F. Ryabinin

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,
e-mails: kotelnikova@prm.uran.ru, afalinakate@gmail.com, ryabininvf@mail.ru

Received 14.04.2021, accepted 13.10.2021

Research subject. The processing waste of the slag from the Sredneursk copper smelter (“SUMZ technical sand”) is a finely dispersed (particle size less than 0.05 mm) material, mechanically activated by crushing cast slag and containing

Для цитирования: Котельникова А.Л., Золотова Е.С., Рябинин В.Ф. (2022) Миграция элементов из отходов переработки медеплавильных шлаков в систему торф–растения. *Литосфера*, 22(1), 135-147. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-1-135-147>

For citation: Kotelnikova A.L., Zolotova E.S., Ryabinin V.F. (2022) The migration of elements from the processing waste of copper smelting slags into the ombrotrophic peat and plants. *Lithosphere (Russia)*, 22(1), 135-147. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-1-135-147>

© А.Л. Котельникова, Е.С. Золотова, В.Ф. Рябинин, 2022

high concentrations of copper, zinc and other chalcophilic elements. Fayalite and ferrous glass predominate in its phase composition. *Materials and methods.* An outdoor experiment to study the elemental migration from waste into the soil-plant system was conducted on the territory of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS (south-western part of the Ekaterinburg, Sverdlovsk region). The soil substrate was prepared from lime-neutralised ombrotrophic peat (pH 6.6) with the addition of “technical sand” of 5, 10 and 20% by weight. Lawn grass mixture was grown on trial plots (1 m²). The samples of lawn grass (without separation by species), together with the root part and peat, were collected after the growing season by the “envelope” method, dried at room temperature until constant weight, and powdered. The chemical analysis of the samples was performed at the “Geoanalitik” shared research facilities of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS. The analyses were performed by inductively coupled plasma mass-spectrometry using the NexION-300S ICP mass-spectrometer. *Results.* The mobilisation of elements from the “SUMZ technical sand” into ombrotrophic peat during the summer was investigated, the distribution of elements in the underground and aboveground parts of lawn grasses was demonstrated, and accumulation coefficients were calculated. The content of most elements in all soil substrates containing waste decreased by autumn, for example, 2–3 times for Zn, Cu, Co, S, As, Pb, and Mo. The aboveground part of lawn grass had a lower concentration of the elements considered as compared to the roots, the greatest difference was observed for Co, Cd, Cu, and W. The lawn grasses grown on soil substrates with the different ratios of “SUMZ technical sand” had lower coefficients of accumulation of heavy metals compared to plants grown on the peat. The coefficients of Na, Ba, Mo, As, Cd, and Pb decreased with an increase in the proportion of waste, and for Li and Rb increased. *Conclusion.* The results of the research contribute to the study of the migration of elements from non-ferrous metallurgical waste into soil and plant systems.

Keywords: copper smelting slag, elemental migration, accumulation coefficients of elements, heavy metals

Funding information

The studies are carried out as a part of the IGG UB RAS State assignment (state registration No. AAAA-A18-118052590028-9) using the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS. The re-equipment and comprehensive development of the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2021-680)

ВВЕДЕНИЕ

Утилизация и безопасное захоронение накопленных в огромных количествах отходов металлургических производств – крайне актуальная задача (J. Singh, S.P. Singh, 2019). Серьезную опасность для окружающей среды представляют отходы цветной металлургии, содержащие соединения тяжелых металлов (металлоидов) (Potysz et al., 2017). Самыми токсичными из них являются Hg, Pb, As, Cd и Zn.

Горно-металлургическая промышленность ведущая отрасль российской экономики (Шпирук и др., 2020). В последние годы (2016–2019) доля цветной металлургии в промышленности России составляет 4.4–4.9%, а по уровню экспорта цветных металлов мы занимаем пятое место в мировом рейтинге, уступая Китаю, Германии, США и Канаде. Больше всего экспортируется Al (36–45% от общего объема экспорта цветных металлов), Cu (25–30) и Ni (13–16%) (Петров, 2020).

Уральский и Сибирский регионы являются основными производственными центрами цветной металлургии России (Шпирук и др., 2020). Лидирующую позицию среди медеплавильных производств Урала занимают предприятия Уральской горно-металлургической компании (УГМК), куда входит и Среднеуральский медеплавильный завод (ОАО СУМЗ, г. Ревда).

В 1995 г. в Свердловской области в ходе инвентаризации техногенных объектов зафиксировали

наличие 706 884 тыс. т отвальных шлаков цветной металлургии (Государственный доклад..., 1996).

Дефицит меднорудного сырья, наряду с другими факторами, стимулировал ОАО СУМЗ и ОАО “Кировоградский медеплавильный комбинат” в 1994–1995 гг. приступить к отработке отвальных литых шлаков в качестве источника медно-цинкового концентрата. К началу 2019 г. ОАО СУМЗ сообщил о практически полной переработке собственных литых отвальных шлаков (20 млн т) (СУМЗ..., 2018).

Технология переработки шлаков заключается в измельчении с последующим флотационным извлечением медного концентрата, в результате чего образуются хвосты обогащения – “технические пески”, представляющие собой тонкодисперсный материал с преобладающим размером частиц менее 0.05 мм. На настоящий момент они преимущественно передаются на захоронение, малая их часть используется для рекультивации нарушенных земель, а также в производстве цемента. Последнее имеет место и в мировой практике (Onuaguluchi, Eren, 2012).

Появление новых промышленных отходов обусловило ряд исследований, направленных на изучение их минерального и химического состава; физико-химических и миграционных свойств (Макаров и др., 2010; Гуман и др., 2010; Котельникова, 2011, 2012; Реутов и др., 2014; Грудинский, Дюбанов, 2018; Котельникова, Рябинин, 2018), а также

предприняты попытки оценить их влияние на объекты окружающей среды (Власенко и др., 1996; Леонтьев, Рябинин, 2005, 2007; Золотова и др., 2020).

Показано, что в составе отходов переработки медеплавильных шлаков присутствуют корольки штейна и шпейзы, а также до 30% стеклообразной фазы, содержащих значительные количества халькофильных элементов, таких как Cu, Zn, Pb, As (Котельникова, Рябинин, 2018). Данные вещества вовлекаются в биологический круговорот и способны вызывать негативные экологические последствия. При сильном загрязнении тяжелыми металлами почва теряет способность к продуктивности, биологическому самоочищению, перестает выполнять экологические функции (Ковалева и др., 2012). Изменяются состав, структура и численность почвенной микрофлоры и мезофауны (Agnello et al., 2018).

Первые исследования взаимодействия “технического песка” с лесными почвами проводились для дерново-подзолистых и серых лесных почв (Леонтьев, Рябинин, 2005, 2007). Отходы вносили в верхний горизонт (на глубину 15–20 см), предварительно снимая дерн, в концентрации 1 кг/м². Два года эксперимента показали снижение валовых содержаний Cd и Ag, вымывание из гумусового горизонта вниз по профилю значительного количества халькофильных элементов, снижение концентрации Pb до уровня ниже ПДК в горизонтах A0 и A1, улучшение структуры гумусово-аккумулятивного горизонта (Леонтьев, Рябинин, 2007).

Трансформацию отходов переработки медеплавильных шлаков СУМЗ в бурых горно-лесных почвах изучали под пологом сосновых лесов и на соответствующих им сплошных вырубках в южно-таежном округе Зауральской холмисто-предгорной провинции (Средний Урал) (Золотова и др., 2020). Эксперимент проводили в осенний период перед установлением снежного покрова. “Технический песок” взвешивали по 100 г, упаковывали в нетканый материал и закапывали в почвенный профиль постоянных пробных площадей на глубину 7–10 см. Установлено, что в течение двух лет нахождения в почве отходы теряют 11% массы. В круговорот вовлекается большинство халькофильных элементов. Наиболее сильно меняется содержание Zn, As, Cd, Se. Максимальная миграция практически всех халькофильных элементов отмечена для почв сосняка ягодниково-липнякового (легкий суглинок рыхлого сложения, рН_{H₂O} = 5.10, рН_{KCl} = 4.06, режим увлажнения – устойчиво свежее), минимальная – для почв сосняка брусничникового (супесь, рН_{H₂O} = 5.24, рН_{KCl} = 3.95, режим увлажнения – периодически сухие) (Золотова и др., 2020).

На Урале первая попытка оценить влияние отходов переработки медеплавильных шлаков на растения проведена с использованием пяти видов

овощных культур и трех видов кормовых трав на дерново-подзолистой почве с разным соотношением “технического песка СУМЗ” (5, 15, 30, 50%) (Власенко и др., 1996). Внесение минимального количества отходов повысило всхожесть, развитие и рост испытуемых растений. Химический анализ надземной части лука и томатов, выращенных при 5 и 15%-й концентрации “технических песков”, выявил тенденцию к накоплению тяжелых металлов и серы. Установлено, что у томатов в плодах содержится металлов больше, чем в листьях (Власенко и др., 1996). К сожалению, количественных данных по подвижности элементов из отходов в почву и растения в работе не приведено.

В первом приближении оценено влияние отходов переработки медеплавильных шлаков СУМЗ на доминирующие и диагностические виды травянистой растительности двух типов сосновых лесов и вырубок Среднего Урала. Показано, что однократное поверхностное внесение в осенний период 1 кг/м² минеральных отходов не повлияло на качественный состав травянистого яруса всех типов леса и соответствующих им вырубков в следующий весенне-летний период (Золотова и др., 2020).

Для устранения существующих пробелов в исследованиях, достижения целей утилизации и безопасного захоронения отходов переработки медеплавильных шлаков крайне актуально проведение натурального эксперимента по изучению миграции элементов из технического песка в верховой торф и растения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Натурный эксперимент проводили на территории Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, который расположен в юго-западной части г. Екатеринбурга (Свердловская область). Климат умеренно континентальный, характерны холодная зима и теплое лето, резкая изменчивость погодных условий и хорошо выраженные сезоны года. Средняя температура января –16°C, июля – +18°C, среднегодовая норма осадков – 491 мм, высота над уровнем моря – 250 м.

Почвенный субстрат готовили из верхового торфа, нейтрализованного известью до рН 6.6, и отходов переработки литых шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (“технический песок СУМЗ”), которые представляют собой тонкодисперсный материал (≤ 0.05 мм).

По фазовому составу “технический песок СУМЗ” преимущественно состоит из фаялита (Fe₂SiO₄) – 45%, железистого стекла – 30, диоксида (CaZn(Si₂O₆)) – 8, виллемита (Zn₂SiO₄) – 8, магнетита (Fe₃O₄) – 3.5%. Тяжелые металлы в основном сосредоточены в штейне и шпейзе в виде сульфидов и интерметаллидов (Котельникова, Рябинин,

2018). Его химический состав следующий, мас. %: FeO – 32.30, SiO₂ – 31.00, Fe₂O₃ – 14.29, Al₂O₃ – 7.05, CaO – 4.53, Zn – 3.28, MgO – 1.64, S – 1.32, K₂O – 0.74, Na₂O – 0.64, As – 0.53, Cu – 0.44, Ba – 0.43, TiO₂ – 0.26, Pb – 0.20, P₂O₅ – 0.18, MnO – 0.09 (Котельникова, Рябинин, 2018).

Содержание “технического песка” в торфогрунте варьировало от 5 до 20 мас. %: 9.5 кг торфа на 0.5 кг отходов (5 %), 9.0 кг торфа на 1.0 кг отходов (10%) и 8.0 кг торфа на 2.0 кг отходов (20 %). Полученный субстрат перемешивали и размещали на пробных участках площадью 1 м². В качестве подложки использовали гранитный отсев. Всего заложено четыре пробных участка: контрольный – исходный торф и три участка с торфогрунтом, содержащим разные концентрации “песка”.

На экспериментальных участках высевали смесь газонных трав: овсяница луговая (*Festuca pratensis*) – 30 %, тимopheевка луговая (*Phleum pratense*) – 30, райграс пастбищный (*Lolium perenne*) – 30, райграс однолетний (*Lolium multiflorum*) – 10 %.

После вегетационного периода, в конце августа, отбирали образцы газонной травы вместе с корневой частью и торфогрунтом. Отбор производился “конвертом” – в пяти точках, равномерно распределенных по площади каждого пробного участка. Образцы почв и растений высушивали при комнатной температуре до постоянной массы, а затем измельчали и сдавали в лабораторию. Для анализа отбирались средняя проба почв, надземная и подземная части растений без разделения по видам. Корни растений извлекались из пробы торфа на стадии просеивания ситом 1 мм, промывались в дистиллированной воде, высушивались, измельчались и также сдавались на анализ. Пробоподготовка образцов проводилась методом кислотного разложения: растворение навесок (50 мг) делали открытым способом в 3 мл 14M HNO₃ с добавлением 1 мл 42M H₂O₂ при 150°C.

Элементный состав отходов переработки медеплавильных шлаков СУМЗ, почвенного субстрата, надземной и подземной частей растений определяли в Центре коллективного пользования “Геоаналитик” Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре NexION-300S.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Высокая дисперсность и особенности минерального состава искусственного почвенного субстрата из верхового торфа и отходов переработки отвальных медеплавильных шлаков определяют его значительную активность в гипергенных условиях.

По данным микроэлементного анализа, в “техническом песке” преобладают, мг/кг: Zn – 12 145, Cu – 1667, Ba – 909, Pb – 683, Ti – 522, As – 421, Mn – 331, Mo – 146, Sb – 142, Cr – 118. В “техническом песке” содержится в десятки раз больше металлов, чем в верховом торфе, исключение составляют лишь Ni (его почти в 2 раза больше в торфе) и Hg (в отходе ее не обнаружено). При внесении 5% отходов в торф более всего увеличилась концентрация халькофильных элементов: Zn (в 27.5 раза), Cu (в 21.1), Sb (в 15.3), Pb (10.5), As (в 5.5), из сидерофильных – Mo (в 9.8), литофильных элементов – Na (в 3 раза) (табл. 1). К осеннему периоду в исходном торфе под действием природных факторов максимальные изменения выявлены для следующих элементов: уменьшилось содержание S (4.2 раза), Sb и W (2.3), увеличилось – Ti (8.5), Rb (4.2), Li (3.9), Ga и Cs (3.2 раза).

В почвенных субстратах, полученных при добавлении разной концентрации отходов переработки медеплавильных шлаков, за вегетационный сезон снижается содержание большинства исследуемых элементов: некоторых из них почти в 2–3 раза, например Zn, Cu, Co, S, Ge, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Pb. Самое резкое изменение концентрации, почти 4-кратное уменьшение, отмечено для Na, при том что в торфе его содержание снизилось в 1.5 раза. К осени во всех модифицированных торфогрунтах увеличилось содержание только литофильных элементов Rb и Cs (см. табл. 1).

Для оценки миграции элементов из полученного почвенного субстрата в растениях проведен химический анализ надземной и подземной частей растений (табл. 2). Надземная часть исследуемых газонных трав имеет более низкую концентрацию рассмотренных элементов по сравнению с таковой в корнях, где задерживается большинство тяжелых металлов (Ильин, Сысо, 2001; Soriano-Disla et al., 2014). Наибольшая разница установлена для Co, Cd, Cu, W. Данных металлов в разы больше в корнях растений. Например, для почвенного субстрата с 10%-м содержанием “технического песка” Co в 16.4 раза больше в корнях, чем в надземной части растений, W и Cu – в 8.7, Cd – в 7.9 раза. В надземной части газонных трав, например, накапливается такой литофильный элемент, как Rb (см. табл. 2).

В растениях, выращенных на модифицированном субстрате с 20%-м содержанием отходов переработки медеплавильных шлаков, в разы больше металлов по сравнению с обнаруженными в газонных травах на исходном торфе. В корнях выявлено максимальное увеличение содержания халькофильных элементов: Cu – в 10.6 раз больше, чем в корнях газонных трав на торфе, Zn – в 10.3, Sb – в 7.2, Pb – в 3.2, As – в 2.2 раза. Однако содержание такого литофильного элемента, как Na, уменьшается в 2.1 раза в корнях на субстрате по сравнению с корнями газонных трав на торфе. В надземной

Таблица 1. Содержание элементов в торфогрунте с разным соотношением отходов переработки медеплавильных шлаков, мг/кг

Table 1. Content of elements in peat with different ratios of processing waste of copper smelting slag, mg/kg

Элемент	Кларк*	Торф		Почвенный субстрат с разной долей отходов, %					
		Весна	Осень	5		10		20	
				Весна	Осень	Весна	Осень	Весна	Осень
Литофильные элементы									
Li	33	0.67	2.57	0.78	1.69	0.74	0.77	0.69	0.65
Be	2.3	0.21	0.19	0.14	0.16	0.09	0.11	0.07	0.07
Na	20 700	29.1	19.9	88.4	22.4	170	46	225	49.7
Ti	393	48.8	417	114	222	158	124	173	124
V	121	5.04	15.3	6.18	10.18	8.16	6.26	9.01	5.35
Cr	92	9.18	14	16.2	11.7	25.4	13.6	34.3	12.4
Mn	770	207	257	186	221	175	181	178	171
Rb	98	3.03	12.6	3.04	8.15	2.72	4.17	2.87	3.35
Sr	270	41.4	50.4	29.1	49.2	23.2	29.2	22.7	24.4
Cs	5.5	0.24	0.76	0.19	0.51	0.16	0.28	0.15	0.22
Ba	510	42.3	99.1	131	95.6	231	134	359	154
W	2.03	0.25	0.11	0.4	0.16	0.56	0.38	0.86	0.45
Сидерофильные элементы									
Co	17	3.1	4.46	10.01	5.66	20	8.59	22.7	9.92
Ni	50	15.8	17.1	10.8	14.50	9.0	10.76	9.22	8.37
Mo	1.56	1.47	1.02	14.4	4.24	31	12.6	38.4	15.8
Халькофильные элементы									
S	1400	65.4	15.7	38.8	17.1	35.3	13.8	21.9	8.75
Cu	39	15.5	16.6	327	104	669	281	749	351
Zn	75	74.7	55	2049	647	4831	1694	5553	2213
Ga	19	0.66	2.14	1.25	1.54	1.97	1.24	2.35	1.19
Ge	1.3	0.08	0.12	0.21	0.12	0.32	0.18	0.41	0.19
As	5.6	6.81	6.16	37.6	12.7	70.5	31.7	83.9	37.6
Se	0.15	1.03	0.81	0.76	0.7	1.17	0.8	0.95	0.81
Ag	0.11	0.11	0.21	0.3	0.17	0.57	0.3	0.64	0.38
Cd	0.64	0.73	0.61	1.27	0.85	2.11	1.43	2.34	1.74
Sn	3.5	1.86	1.67	4.18	1.69	5.42	3.53	7.36	3.64
Sb	0.81	1.12	0.48	17.1	3.85	25.1	14.1	31.3	17.5
Te	–	0.13	0.12	0.12	0.1	0.16	0.13	0.14	0.15
Tl	0.77	0.09	0.13	0.09	0.1	0.1	0.1	0.12	0.1
Pb	17	15.3	15.6	161	39.7	340	170	404	238
Bi	0.29	0.17	0.26	0.28	0.21	0.53	0.33	0.57	0.43

*Среднее содержание химических элементов в верхней части континентальной коры представлено по (Григорьев, 2009).

*The average content of elements in the upper part of the continental crust is presented according to (Grigor'ev, 2009).

части растений отмечено наибольшее увеличение содержания халькофильных элементов: Sb – в 3.8 раза больше, чем в стеблях газонных трав на торфе, Zn – в 3.1, Cu – 2.1, Se – в 2.0, для сидерофиль-

ных: Mo – 2.1 раза. В надземной части выявлено наибольшее уменьшение содержания таких литофильных элементов, как Ti: в 9.7 раза меньше в стеблях газонных трав на субстрате с 20% “техниче-

Таблица 2. Содержание элементов в растениях, выращенных на торфогрунте с разным содержанием отходов переработки медеплавильных шлаков, мг/кг**Table 2.** Content of elements in plants grown on peat with different content of processing waste of copper smelting slag, mg/kg

Элемент	Подземная часть растений				Надземная часть растений			
	Торф	Торф + 5%	Торф + 10%	Торф + 20%	Торф	Торф + 5%	Торф + 10%	Торф + 20%
Литофильные элементы								
Li	0.37	0.18	0.29	0.27	0.2	0.16	0.1	0.14
Be	0.08	0.07	0.12	0.08	–	–	–	–
Na	155	86.1	80.7	73.1	92.8	48.2	60.8	48.6
Ti	24.2	14.4	26.9	18.8	38	9.56	6.15	3.92
V	1.9	1.12	1.92	1.23	1.11	0.38	0.49	0.32
Cr	2.1	1.51	2.48	1.95	2.3	0.94	1.36	0.9
Mn	146	93.8	261	97.7	137	64.3	67.6	82.7
Rb	4.07	2.86	2.68	2.9	10.5	7.86	8.65	9.98
Sr	25.8	18.7	23.3	18.5	27.9	26	24.4	30.5
Cs	0.08	0.05	0.08	0.06	0.06	0.05	0.04	0.06
Ba	28.1	26	31.6	26	44.8	40.8	27.1	34.2
W	0.08	0.13	0.11	0.08	0.03	0.01	0.01	0.01
Сидерофильные элементы								
Co	2.39	2.15	4.93	3.91	0.26	0.14	0.3	0.32
Ni	6.5	5.59	8.79	8.08	2.16	1.16	1.44	1.75
Mo	1.22	1.5	1.92	2.02	1.72	1.76	2.01	3.66
Халькофильные элементы								
S	9.13	6.67	9.61	5.85	3.03	1.41	0.85	4.38
Cu	8.66	22.6	75.9	92.1	5.59	4.27	8.75	11.5
Zn	37.4	121	314	386	22.5	27	56.1	69.3
Ga	0.22	0.13	0.24	0.18	0.09	0.03	0.05	0.03
Ge	0.07	0.07	0.1	0.08	0.03	0.02	0.02	0.02
As	1.88	2.77	5.13	4.18	0.6	0.58	1.39	1.15
Se	0.35	0.2	0.32	0.44	0.19	0.1	0.29	0.38
Ag	0.08	0.12	0.12	0.12	0.04	0.02	0.01	0.03
Cd	0.87	1.06	1.46	1.28	0.2	0.1	0.18	0.1
Sn	0.53	0.4	0.44	0.35	0.16	0.06	0.1	0.1
Sb	0.24	0.8	1.53	1.74	0.1	0.11	0.51	0.37
Te	0.03	0.04	0.04	0.03	–	–	–	–
Tl	0.19	0.24	0.25	0.28	0.09	0.07	0.06	0.07
Pb	4.11	7.3	13.5	24	1.55	1.03	3.15	2.91
Bi	0.06	0.07	0.09	0.09	0.02	0.01	0.02	0.02

Примечание. Прочерк – ниже предела обнаружения прибора.

Note. Dash – below the detection limit of the method.

ского песка”, чем в газонных травах на торфе; V – в 3.5 раза (см. табл. 2).

Для оценки эффективности поглощения микро-элементов растениями из абиотической среды и определения направленности биологического кру-

говорота использован коэффициент накопления (Кн) (Ильин, Сысо, 2001), который рассчитан как отношение концентраций элемента в надземной и подземной частях растений к их содержанию в корнеобитаемом слое почвы.

На основании данных химического анализа используемых для эксперимента почвенных субстратов (см. табл. 1) и растений (см. табл. 2) построены следующие ряды накопления (табл. 3). Элементы расположены в порядке возрастания коэффициента (сверху вниз). В подземной части газонных трав аккумулируется больше исследуемых элементов, чем в надземной части.

В исходном торфе в корнях газонных трав меньше всего накапливаются такие литофильные элементы, как Ti, Cs, V, Li, а также халькофильные – Ga; в надземной части – литофильные – W, V, сидерофильные – Co. Сильнее всего в подземной части растений аккумулируются из халькофильных элементов Hg, Cd, Tl, сидерофильных – Mo, литофильных – Na, а в надземной части – Rb, Mo и Na. Самая большая разница в накоплении элементов между подземной и надземной частями газонных трав, выращенных на торфе, выявлена для Co (в корнях содержание в 9 раз больше, чем в надземной части) и Cd (в 4 раза) (см. табл. 3).

При добавлении в торф 5% отходов переработки медеплавильных шлаков коэффициенты накопления к.н. элементов в подземной части газонных трав преимущественно не меняются или меняются незначительно, за исключением следующих элементов: сидерофильные – Mo (К.н. в торфе/торф (+ 5%) = 1.19/0.35), халькофильные – Tl (1.47/2.31); литофильные – Na (7.8/3.84). Общие тенденции сохраняются: в корнях меньше всего накапливаются Ti, Ga, Cs, V, Li и Sr, больше всего – Cd, Tl и Na. Внесение в торфяной субстрат “технического песка СУМЗ” повлияло на способность поглощать микроэлементы надземной частью исследуемых растений более существенно, чем корнями. В надземной части газонных трав меньше всего накапливаются халькофильные элементы Ga, Pb, Sb и сидерофильный Co, больше всего – литофильные элементы Rb и Na. Коэффициент накопления для Rb не изменился при внесении 5% отходов, а для Na – уменьшился почти в 2 раза: К.н. в торфе/торф (+ 5%) = 4.66/2.15. Максимальная разница в поглощении между подземной и надземной частями газонных трав выявлена для следующих элементов: литофильных – W (в корнях содержание в 18 раз больше, чем в надземной части); сидерофильных – Co (в 16); халькофильных – Cd (в 10) и Ag (в 8 раз) (см. табл. 3).

При увеличении концентрации “технического песка” до 10% накопление элементов подземной частью растений меняется более заметно. При более высокой концентрации тяжелых металлов корни газонных трав пропускают их меньше, чем в торфе, коэффициенты накопления минимальны для таких халькофильных элементов, как Pb (К.н. в торфе/торф (+ 10%) = 0.26/0.08), Sb (0.51/0.11), Sn (0.32/0.12). Больше всего в корнях накапливается Tl, а также литофильные элементы Mn и Na. Ко-

эффициенты накопления микроэлементов для надземной частью растений при увеличении доли отхода в субстрате до 10% в основном меняются незначительно. Минимальное накопление наблюдается для Pb, максимальное, как и для надземной части растений на субстрате с 5% отходов, – для литофильных элементов Na и Rb. Самая большая разница в накоплении элементов между подземной и надземной частями газонных трав выявлена для Co (в корнях содержание в 16 раз больше, чем в надземной части), Ag (в 11), Cu и W (в 8.7), а также Cd (в 8 раз) (см. табл. 3).

При содержании 20% отходов переработки медеплавильных шлаков в торфогрунте преимущественно сохраняются тенденции, установленные для субстрата с 10%-й концентрацией отходов. Однако сами значения коэффициентов несущественно ниже. В корнях газонных трав минимальные коэффициенты накопления также наблюдаются для халькофильных элементов Pb, Sb, Sn, максимальные – для Na и Tl. Надземная часть газонных трав меньше всего накапливает Pb (Кн = 0.01), больше всего – Rb (Кн = 2.98). Самая большая разница в накоплении между подземной и надземной частями газонных трав выявлена для Cd (в корнях содержание в 13 раз больше, чем в надземной части), Co (в 12), Cu и W (в 8 раз) (см. табл. 3).

Рассмотрение зависимости коэффициентов накопления элементов от содержания “технического песка” в торфогрунте показало, что с увеличением содержания отходов переработки медеплавильных шлаков в субстрате наблюдается увеличение биологической доступности некоторых элементов, например таких литофильных элементов, как Li и Rb. Коэффициенты накопления Li и Rb в подземной и надземной частях растений при содержании шлага в торфе от 10 до 20% более чем в 2 раза превышают показатели для растений, выращенных на чистом торфе. Также превышения коэффициентов накопления в корнях растений на субстрате с 10–20% “технического песка” (по сравнению с торфом) выявлены для Ti – выше более чем в 3 раза; V, Mn, Ni, Cs, Be – более чем в 2; Sr, Ga, Tl – более чем в 1.5 раза. В надземной части растений, выращенных на торфогрунте с 20% отходов переработки медеплавильных шлаков, отмечено двойное превышение коэффициентов накопления для S, Se и Sr. В растениях, выращенных на торфогрунте с 5-м содержанием “технического песка”, коэффициенты накопления большинства элементов ниже, чем в контрольном опыте. Превышение коэффициентов накопления в подземной части растений на субстрате с 5% отходов, по сравнению с торфом, наблюдается для Ag (87%), Tl (57), Bi (32), Te (26), W (15), Rb (9), Ge (3%). В надземной части растений превышение отмечено только для Li (12%).

Обобщая данные по коэффициентам накопления элементов для подземной и надземной частей

Таблица 3. Ряды накопления элементов (коэффициенты накопления) для растений, выращенных на торфогрунте с разным содержанием отходов переработки медеплавильных шлаков**Table 3.** Accumulation series of elements (accumulation coefficients) for plants grown on peat with different content of processing waste of copper smelting slag

Подземная часть газонных трав				Надземная часть газонных трав			
Торф	Торф + 5%	Торф + 10%	Торф + 20%	Торф	Торф + 5%	Торф + 10%	Торф + 20%
Ti (0.06)	Ti (0.06)	Pb (0.08)	Pb (0.05)	W (0.05)	Ga (0.02)	Pb (0.02)	Pb (0.01)
Ga (0.1)	Ga (0.08)	Sb (0.11)	Sb (0.1)	Co (0.06)	Co (0.02)	Sn (0.03)	W (0.02)
Cs (0.11)	Cs (0.1)	Sn (0.12)	Sn (0.1)	V (0.07)	Pb (0.03)	Cu (0.03)	Sb (0.02)
V (0.12)	Li (0.1)	Mo (0.15)	As (0.11)	Bi (0.08)	Sb (0.03)	Zn (0.03)	Ga (0.03)
Li (0.14)	V (0.11)	As (0.16)	Mo (0.13)	Ga (0.08)	Ti (0.04)	Ag (0.03)	Sn (0.03)
Cr (0.15)	Cr (0.13)	Cr (0.18)	Bi (0.13)	Li (0.08)	Sn (0.04)	W (0.03)	Co (0.03)
Bi (0.25)	Pb (0.18)	Zn (0.19)	Cr (0.16)	Ti (0.09)	V (0.04)	Co (0.04)	Cu (0.03)
Pb (0.26)	Zn (0.19)	Ga (0.19)	Ga (0.15)	Sn (0.09)	Cu (0.04)	Sb (0.04)	Zn (0.03)
Ba (0.28)	Sb (0.21)	Ti (0.22)	Zn (0.17)	As (0.1)	Zn (0.04)	Ga (0.04)	As (0.03)
Te (0.3)	Cu (0.22)	Ba (0.24)	Ba (0.17)	Pb (0.1)	Bi (0.04)	As (0.04)	Bi (0.03)
As (0.31)	As (0.22)	Bi (0.27)	Ti (0.18)	Cs (0.1)	W (0.05)	Ti (0.05)	Ti (0.04)
Sn (0.32)	Sn (0.23)	Cu (0.27)	Te (0.18)	Ni (0.13)	As (0.05)	Bi (0.05)	V (0.06)
Rb (0.32)	Ba (0.27)	Cs (0.28)	W (0.19)	Cr (0.16)	Ni (0.08)	S (0.06)	Cd (0.06)
Ag (0.38)	Se (0.28)	W (0.29)	V (0.23)	Ag (0.17)	Cr (0.08)	V (0.08)	Cr (0.07)
Ni (0.38)	Bi (0.33)	V (0.31)	Cu (0.26)	S (0.19)	S (0.08)	Cr (0.1)	Ag (0.08)
Se (0.44)	Rb (0.35)	Te (0.32)	Cs (0.26)	Sb (0.2)	Ag (0.09)	Ge (0.12)	Ge (0.09)
Be (0.44)	Mo (0.35)	Li (0.38)	Ag (0.31)	Se (0.23)	Li (0.09)	Cd (0.13)	Ni (0.21)
Sb (0.51)	Te (0.38)	Ag (0.39)	Co (0.39)	Ge (0.25)	Cs (0.1)	Ni (0.13)	Li (0.22)
Sr (0.51)	Sr (0.38)	Se (0.41)	Li (0.42)	Cd (0.33)	Cd (0.12)	Li (0.14)	Ba (0.22)
Cu (0.52)	Co (0.38)	Co (0.57)	Ge (0.43)	Cu (0.34)	Se (0.14)	Cs (0.15)	Mo (0.23)
Co (0.54)	Ni (0.39)	Ge (0.58)	Hg (0.5)	Hg (0.37)	Ge (0.15)	Mo (0.16)	Cs (0.27)
Ge (0.54)	S (0.39)	Rb (0.64)	Se (0.54)	Zn (0.41)	Mn (0.29)	Ba (0.2)	Se (0.46)
Mn (0.57)	Mn (0.42)	S (0.7)	Mn (0.57)	Ba (0.43)	Mo (0.41)	Se (0.36)	Mn (0.48)
S (0.58)	Be (0.43)	Hg (0.74)	S (0.67)	Mn (0.53)	Ba (0.43)	Mn (0.37)	S (0.5)
Zn (0.68)	Ge (0.56)	Sr (0.8)	Cd (0.73)	Sr (0.55)	Sr (0.53)	Tl (0.63)	Tl (0.69)
W (0.72)	Ag (0.71)	Ni (0.82)	Sr (0.76)	Tl (0.66)	Tl (0.65)	Sr (0.84)	Na (0.98)
Hg (1.15)	Hg (0.82)	Cd (1.02)	Rb (0.87)	Rb (0.97)	Rb (0.96)	Na (1.32)	Sr (1.25)
Mo (1.19)	W (0.83)	Be (1.13)	Ni (0.96)	Mo (1.68)	Na (2.15)	Rb (2.07)	Rb (2.98)
Cd (1.43)	Cd (1.25)	Mn (1.45)	Be (1.19)	Na (4.66)			
Tl (1.47)	Tl (2.31)	Na (1.76)	Na (1.47)				
Na (7.8)	Na (3.84)	Tl (2.48)	Tl (2.33)				

Примечание. Для надземной части растений концентрации Te, Be, Hg ниже предела обнаружения прибора.

Note. For the aboveground part of plants, the concentrations of Te, Be, Hg are below the detection limit of the method.

газонных трав, произрастающих на торфогрунтах с разным содержанием отходов переработки медеплавильных шлаков, можно выделить следующие закономерности.

1. В почвенных субстратах с “техническим песком СУМЗ” надземная и подземная части газонных трав имеют более низкие коэффициенты на-

копления для большинства тяжелых металлов по сравнению с исходным торфом. Однако в корнях растений на субстрате с 20%-м содержанием отходов больше коэффициент накопления по сравнению с контролем для Mn, Ni, Ga, Tl.

2. С увеличением доли отхода коэффициенты накопления для надземной и подземной частей

растений снижаются для следующих элементов: литофильных – Na, Ba, сидерофильных – Mo, халькофильных – As, Cd, Pb; увеличиваются для литофильных элементов – Li и Rb.

3. Коэффициенты накопления элементов преимущественно выше в корнях растений, однако для литофильных элементов Rb и Ba наблюдается обратная тенденция. Mo и Sr почти одинаково поглощаются как корнями, так и стеблями, только на субстрате с 20% отходов – в надземной части аккумулируется данных элементов больше, чем в корнях. Самая большая разница в накоплении между подземной и надземной частями газонных трав выявлена для Co и Cd. На торфогрунтах с “техническим песком”, кроме ранее перечисленных, также максимальная разница наблюдается для W и Ag.

4. Минимальный коэффициент накопления (0.01) выявлен для Pb в надземной части газонных трав на субстрате с 20% отходов, а максимальный – для Na в корнях растений на торфе (7.8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многофакторное воздействие природных условий на техногенные отходы в процессе гипергенеза приводит к изменению соотношения водорастворимых, подвижных и потенциально подвижных форм тяжелых металлов (Бортникова и др., 2006; Котельникова, 2011). Атмосферные осадки играют важную роль в миграции элементов из медеплавильных шлаков и отходов их переработки (Макаров и др., 2010; Котельникова, 2011; Mikoda et al., 2018). При этом воздействие воды и окислительных агентов атмосферы на минералы “технических песков” увеличивает содержание подвижных форм тяжелых металлов (Котельникова, 2012).

Лабораторное моделирование взаимодействия отходов переработки медеплавильных шлаков с почвенными растворами (с использованием 1M ацетатно-аммонийного раствора) позволило составить ряд миграционной активности элементов: Mg>Mn>Na>P>Fe>Zn>Ca>Pb>As>S>Si>Al>Cu (Котельникова, 2012). Показано, что выщелачивание тяжелых металлов тем больше, чем больше в почве органических соединений, способствующих увеличению содержания их водорастворимых форм (Котельникова, 2012). Установлено, что миграция халькофильных элементов в природных водах осуществляется преимущественно в форме органических высокомолекулярных комплексов (Удачин и др., 2009). Высокая сорбционная емкость к металлам органических компонентов почв по сравнению с минеральными – общеизвестный факт, однако количественные характеристики и механизмы этих процессов продолжают изучаться (Lair et al., 2007; Водяницкий, 2009).

В системе *верховой торф–отходы переработки медеплавильных шлаков* под воздействием ат-

мосферных осадков, органических соединений торфа и микроорганизмов происходит выщелачивание двухвалентного железа из силикатов – фаялита, пироксенов и стеклофазы с выделением мелкокристаллических фаялита, магнетита и сульфидов, а также аморфных фрагментов алюмосиликатной матрицы, которые в дальнейшем образуют глинистую фазу. В ходе трансформации тонкодисперсных акцессорных минералов, включающей в себя окисление сульфидов тяжелых металлов и растворение медь- и цинксодержащих минералов, металлические компоненты переходят в почвенный раствор в виде свободных ионов и гидроксокомплексов. Окисление сульфидов будет сопровождаться накоплением сульфат-иона в почвенном растворе. В присутствии гумуса и фульвокислот гидроксокомплексы металлов образуют металлорганические соединения различной степени устойчивости – хелаты, в которых металл входит в анионную часть молекулы органического вещества. Хелатные комплексы за счет внешних карбоксильных и фенольных групп способны присоединять металлы в обмен на H⁺, при этом металлы входят в катионную часть молекулы. Обменно-поглощенные катионы достаточно подвижны и при определенном pH легко переходят в раствор. Вместе с тем возможно образование аморфных гидроксидов Fe, Al, Si, Zn, Mn и других металлов на фоне параллельно протекающего гидролиза образующихся гидроксокомплексов и органических комплексов металлов при изменении pH почвенных растворов. Известно, что гидроксиды металлов, обладая ионообменными свойствами (Челищев, 1973; Марков и др., 2006), являются хорошими сорбентами тяжелых металлов. Возможны также рекристаллизационные обменные реакции с участием сульфидов, в которых направление обмена в значительной степени будет контролироваться различиями в произведениях растворимости сульфидов обменивающихся металлов (Челищев, 1973).

Таким образом, в системе *верховой торф–отходы переработки медеплавильных шлаков* включаются катионно-обменные механизмы с участием металлорганических комплексов металлов, а также гидроксидов и сульфидов металлов, образующихся при выщелачивании минералов “технического песка” и выступающих в роли регуляторов миграционных потоков рассеянных тяжелых металлов и других элементов с переменной валентностью.

Доступность микроэлементов для растений определяется формой их нахождения в растворе, сорбционной и комплексообразующей способностью. Уменьшение коэффициентов накопления Sn, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg, Sb при увеличении содержания отходов переработки медеплавильного шлака в торфогрунте может быть связано с их сорбцией гидроксидами железа, алюминия, кремния, цинка

и т. д., активно образующихся в нейтральных почвенных растворах, а также связыванием их в обменные комплексы в глинистых минералах. Присутствующий в торфогрунтах “технический песок” поддерживает в почвенных растворах $pH = 6$, выступая в качестве буфера.

Биодоступность элементов также зависит от вида произрастающих растений и эдафических свойств (Fijalkowski et al., 2012). Почвы с хорошей аэрацией (Magnuson et al., 2001), нейтральной и щелочной реакцией среды (Wang et al., 2006), высоким содержанием органических веществ (Yetang Hong et al., 2007) сильнее удерживают тяжелые металлы. Недостаточное количество питательных микроэлементов в почве часто приводит к чрезмерному накоплению в растениях ряда тяжелых металлов (Fijalkowski et al., 2012). Поэтому мы наблюдаем более высокий коэффициент биологического поглощения Pb, As, Mo, Cu, Zn, Cd, Sb в газонных травах, выращенных на торфе, чем на почвенном субстрате с отходами переработки медеплавильных шлаков.

Растения обладают физиологическими барьерами, препятствующими миграции тяжелых металлов, самый мощный из них – корневая система (Ильин, Сысо, 2001; Soriano-Disla et al., 2014). Именно поэтому мы фиксируем, что надземная часть газонных трав преимущественно имеет более низкую концентрацию рассмотренных элементов по сравнению с таковой в корнях. Данную закономерность мы наблюдали и на самозрастающем отвале старолежалых шлаков Полевского медеплавильного завода (Золотова, Рябинин, 2020). На том же объекте мы установили, что в условиях неограниченного запаса высвобождаемых из шлака элементов у растительности существует верхний порог накопления. Это согласуется с тем, что при увеличении содержания отходов переработки медеплавильных шлаков в верховом торфе до 20% коэффициенты биологического поглощения ряда элементов снижаются.

Тяжелые металлы способны влиять на биодоступность друг друга, т. е. проявляют антагонистическое и синергетическое поведение (Chibuike, Obiora, 2014). Cu и Zn, а также Ni и Cd конкурируют за одни и те же мембранные переносчики у растений (Clarkson, Luttge, 1989). Однако не все так однозначно. Взаимосвязь между тяжелыми металлами в системе почва–растения – это сложный и многофакторный процесс, и необходимы дополнительные исследования в этой области (Chibuike, Obiora, 2014).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Натурный эксперимент по выращиванию газонных трав на субстрате из нейтрализованного верхового торфа с разным содержанием отходов пере-

работки отвальных литых шлаков Среднеуральского медеплавильного завода позволил исследовать мобилизацию элементов из “технического песка” в почву за летний период, показать распределение элементов в подземной и надземной частях растений, рассчитать коэффициенты накопления. В модифицированных торфяных субстратах за вегетационный сезон снижается содержание большинства исследуемых элементов, например в 2–3 раза для Zn, Cu, Co, S, As, Pb, Mo и др. Самое резкое уменьшение концентрации из рассмотренных элементов отмечено для Na.

Надземная часть исследуемых газонных трав имеет более низкую концентрацию элементов по сравнению с корнями. Наибольшая разница установлена для Co, Cd, Cu, W. В растениях, выращенных на модифицированном субстрате с 20%-м содержанием отходов переработки медеплавильных шлаков, в разы больше металлов по сравнению с газонными травами на исходном торфе.

Газонные травы, выращенные на почвенных субстратах с разным соотношением “технического песка СУМЗ”, имеют более низкие коэффициенты накопления большинства тяжелых металлов по сравнению с растениями на исходном торфе. С увеличением доли отходов снижаются коэффициенты накопления Na, Ba, Mo, As, Cd, Pb, увеличиваются – Li и Rb.

Таким образом, эксперимент внес вклад в изучение миграции элементов из отходов цветной металлургии в такой тип почв, как нейтрализованный верховой торф ($pH = 6.6$), а также в подземную и надземную части растений. Видится целесообразным дальнейшие исследования взаимосвязи между тяжелыми металлами в почвенно-растительной системе, а также выявление химических соединений, в которых они в ней находятся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. (2006) Геохимия техногенных систем. Новосибирск: Гео, 169 с.
- Власенко В.Э., Завьялова Н.С., Рябинин В.Ф. (1996) Использование отходов медеплавильного производства СУМЗа при выращивании некоторых сельскохозяйственных растений. *Биологическая рекультивация нарушенных земель*. Екатеринбург: УрО РАН, 17-19.
- Водяницкий Ю.Н. (2009) Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 95 с.
- Государственный доклад о состоянии окружающей среды и влиянии факторов среды обитания на здоровье населения Свердловской области. (1996) Екатеринбург: Аэрокосмоэкология, 218 с.
- Григорьев Н.А. (2009) Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 382 с.
- Грудинский П.И., Дюбанов В.Г. (2018) Исследование процесса сульфатизирующего обжига цинксодежа-

- ших хвостов производства меди с использованием сульфатов железа. *Международ. науч.-исслед. журн.*, **12**(78), 83-87. DOI: 10.23670/IRJ.2018.78.12.014
- Гуман О.М., Долинина И.А., Макаров А.Б., Рудой А.Г. (2010) Использование отходов переработки отвальных шлаков для рекультивации земель горнодобывающего комплекса. *Изв. вузов. Горн. журнал*, (4), 43-49.
- Золотова Е.С., Рябинин В.Ф. (2020) Экологическая геохимия старого отвала медеплавильного шлака на Среднем Урале. *Изв. УГГУ*, **2**(58), 103-109. DOI: 10.21440/2307-2091-2020-2-103-109
- Золотова Е.С., Рябинин В.Ф., Котельникова А.Л., Иванова Н.С. (2020) Оценка мобильности элементов из отходов переработки медеплавильных шлаков в лесные почвы. *Литосфера*, **20**(5), 717-726. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-5-717-726
- Ильин В.Б., Сысо А.И. (2001) Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: СО РАН, 229 с.
- Ковалева Г.В., Старожилов В.Т., Дербенцева А.М., Майорова Л.П., Матвеевко Т.И., Семаль В.А., Морозова Г.Ю. (2012) Почвы и техногенные поверхностные образования в городских ландшафтах. Владивосток: Дальнаука, 159 с.
- Котельникова А.Л. (2011) Оценка шлаков медеплавильных производств как потенциальных источников тяжелых металлов (на примере медеплавильного шлака Среднеуральского медеплавильного завода). *Леса России и хозяйство в них*, **1**(38), 36-38.
- Котельникова А.Л. (2012) О подвижных формах тяжелых металлов медеплавильных шлаков. *Тр. ИГГ УрО РАН*. Вып. 159, 96-98.
- Котельникова А.Л., Рябинин В.Ф. (2018) Особенности вещественного состава и перспективы использования отхода вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков. *Литосфера*, **18**(1), 133-139. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-1-133-139
- Леонтьев М.С., Рябинин В.Ф. (2005) Экогеохимическая характеристика распределения халькофильных металлов в дерново-подзолистых и серых лесных почвах Урала. *Тр. ИГГ УрО РАН*. Вып. 152, 366-377.
- Леонтьев М.С., Рябинин В.Ф. (2007) Влияние техногенного вещества на геохимию халькофильных металлов в дерново-подзолистых почвах. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского*, **10**, 326-331.
- Макаров А.Б., Гуман О.М., Долинина И.А. (2010) Минеральный состав отходов переработки отвальных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода и оценка их потенциальной экологической опасности. *Вестн. Урал. отд. Российского минералогического общества*, **7**, 80-86.
- Марков В.Ф., Фомазюк Н.И., Маскаева Л.Н., Макурин Ю.Н., Степановских Е.И. (2006) Извлечение меди (II) из промывных вод композиционным сорбентом Dowex marathon C – гидроксид железа. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **8**(1), 29-35.
- СУМЗ переработал четверть шлаков медеплавильного производства (2018) [Электронный ресурс]. *Металлоснабжение и сбыт*. <https://www.metalinfo.ru/ru/news/101265> (дата обращения: 02.04.2021)
- Петров И.М. (2020) Экспортные позиции России на мировом рынке цветных металлов. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*, **3**, 73-75.
- Реутов Д.С., Котельникова А.Л., Халезов Б.Д., Кориневская Г.Г. (2014) Технология извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков. *Проблемы недропользования*, **1**, 121-126.
- Удачин В.Н., Вильямсон Б.Д., Аминов П.Г. (2009) Геохимия окружающей среды геотехнических систем Южного Урала. *Естеств. и технич. науки*, **6**, 298-306.
- Челищев Н.Ф. (1973) Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 203 с.
- Шпирук С.Е., Ходяков Е.А., Копыл В.Д., Торба В.Д. (2020) Современные тенденции и проблемы развития горно-металлургического комплекса. *Modern Economy Success*, **4**, 263-268.
- Agnello A.C., Potysz A., Fourdrin C., Huguenot D., Chauhan P.S. (2018) Impact of pyrometallurgical slags on sunflower growth, metal accumulation and rhizosphere microbial communities. *Chemosphere*, **208**, 626-639. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.038
- Chibuike G.U., Obiora S.C. (2014) Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. *Appl. Environ. Soil Sci.*, Article ID 752708, 12 p. DOI: 10.1155/2014/752708
- Clarkson D.T., Luttge U. (1989) Mineral nutrition: divalent cations, transport and compartmentation. *Progr. Botany*, **51**, 93-112.
- Fijalkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. (2012) The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, **15**(1), 81-92.
- Lair G.J., Gerzabek M.H., Haberhauer G. (2007) Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environ. Chem. Lett.*, **5**, 23-27. DOI: 10.1007/s10311-006-0059-9
- Magnuson M.L., Kelty C.A., Kelty K.C. (2001) Trace metal loading on water-borne soil and dust particles characterized through the use of Split-flow thin-cell fractionation. *Analyt. Chem.*, **73**(14), 3492-3496.
- Mikoda B., Kucha H., Potysz A., Kmiecik E. (2018) Metallurgical slags from Cu production and Pb recovery in Poland – Their environmental stability and resource potential. *Appl. Geochem.*, **98**, 459-472. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.09.009
- Onuaguluchi O., Eren O. (2012) Cement Mixtures Containing Copper Tailings as an Additive: Durability Properties. *Materials Res.*, **15**(6), 1029-1036. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000129
- Potysz A., Grybos M., Kierczak J., Guibaud G., Fondaneche P., Lens P.N.L., Hullebusch E.D. (2017) Metal mobilization from metallurgical wastes by soil organic acids. *Chemosphere*, **178**, 197-211. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.015
- Singh J., Singh S.P. (2019) Geopolymerization of solid waste of non-ferrous metallurgy. A review. *J. Environ. Manag.*, **251**, 109571. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109571
- Soriano-Disla J.M., Gómez I., Navarro-Pedreño J., Jordan M.M. (2014) The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metal burdens. *J. Soils Sed.*, **14**, 687-696. DOI: 10.1007/s11368-013-0773-4
- Wang A.S., Angle J.S., Chaney R.L., Delorme T.A., Reeves R.D. (2006) Soil pH Effects on Uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*, **281**(1-2), 325-337.

DOI: 10.1007/s11104-005-4642-9
Yetang Hong L.Y., Wang D., Zhu Y. (2007) Determination of free heavy metal ion concentrations in soils around a cadmium rich zinc deposit. *Geochem. J.*, **41**(4), 235-240. DOI: 10.2343/geochemj.41.235

REFERENCES

- Agnello A.C., Potysz A., Fourdrin C., Huguenot D., Chauhan P.S. (2018) Impact of pyrometallurgical slags on sunflower growth, metal accumulation and rhizosphere microbial communities. *Chemosphere*, **208**, 626-639. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.038
- Bortnikova S.B., Gas'kova O.L., Bessonova E.P. (2006) Geochemistry of technogenic systems. Novosibirsk, Geo Publ., 169 p. (In Russ.)
- Chelishchev N.F. (1973) Ion exchange properties of minerals. Moscow, Nauka Publ., 203 p. (In Russ.)
- Chibuike G.U., Obiora S.C. (2014) Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. *Appl. Environ. Soil Sci.*, Article ID 752708, 12 p. DOI: 10.1155/2014/752708
- Clarkson D.T., Luttge U. (1989) Mineral nutrition: divalent cations, transport and compartmentation. *Progr. Botany*, **51**, 93-112.
- Fijalkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. (2012) The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, **15**(1), 81-92.
- Grigor'ev N.A. (2009) Distribution of chemical elements in the upper part of the continental crust. Ekaterinburg, UrO RAN, 382 p. (In Russ.)
- Grudinski P.I., Dyubanov V.G. (2018) Research of the process of sulphating roasting of zinc-containing tailings in copper production using iron sulfates. *Int. Res. J.*, **12**(78), 83-87. (In Russ.) DOI: 10.23670/IRJ.2018.78.12.014
- Guman O.M., Dolinina I.A., Makarov A.B., Rudoi A.G. (2010) The use of waste processing waste slag for land reclamation of the mining complex. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Gorn. Zh.*, (4), 43-49. (In Russ.)
- Il'in V.B., Syso A.I. (2001) Trace elements and heavy metals in soils and plants of the Novosibirsk region. Novosibirsk, SO RAN, 229 p. (In Russ.)
- Kotel'nikova A.L. (2011) Copper slag as potential heavy metals source (Middle-Ural copper melt plant as example). *Lesa Rossii i Khozyaistvo v nikh*, **38**(1), 36-38. (In Russ.)
- Kotel'nikova A.L. (2012) On mobile forms of heavy metals of copper-smelting slag. Proc. IGG UrO RAN. V. 159, 96-98. (In Russ.)
- Kotel'nikova A.L., Ryabinin V.F. (2018) The composition features and perspective of use for the copper slag recycling waste. *Lithosphere (Russia)*, **18**(1), 133-139. (In Russ.) DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-1-133-139
- Kovaleva G.V., Starozhilov V.T., Derbentseva A.M., Mayorova L.P., Matveenko T.I., Semal V.A., Morozova G.Yu. (2012) Soils and technogenic surface formations in urban landscapes. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 159 p. (In Russ.)
- Lair G.J., Gerzabek M.H., Haberhauer G. (2007) Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environ. Chem Lett*, **5**, 23-27. DOI: 10.1007/s10311-006-0059-9
- Leont'ev M.S., Ryabinin V.F. (2005) Ecogeochemical characteristics of the distribution of chalcophilic metals in sod-podzolic and gray forest soils of the Urals. Proc. IGG UrO RAN. V. 152, 366-377. (In Russ.)
- Leont'ev M.S., Ryabinin V.F. (2007) Influence of technogenic matter on the geochemistry of chalcophilic metals in sod-podzolic soils. *Problems of mineralogy, petrography and metallogeny. Scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky*, **10**, 326-331. (In Russ.)
- Magnuson M.L., Kelty C.A., Kelty K.C. (2001) Trace metal loading on water-borne soil and dust particles characterized through the use of Split-flow thin-cell fractionation. *Analyt. Chem.*, **73**(14), 3492-3496.
- Makarov A.B., Guman O.M., Dolinina I.A. (2010) Mineral composition of waste slag processing from the Sredneuralsk copper smelter and assessment of their potential environmental hazard. *Vestn. Ural Otd. Ross. Mineral. Obshch.*, **7**, 80-86. (In Russ.)
- Markov V.F., Fomazyuk N.I., Maskaeva L.N., Makurin Yu.N., Stepanovskikh E.I. (2006) Extraction of copper (II) from rinsing waters with the composite sorbent Dowex marathon C – iron hydroxide. *Kondens. Sredy Mezhfaz Gronitsy.*, **8**(1), 29-35. (In Russ.)
- SUMZ processed a quarter of smelter slags. (2018) [Electronic resource]. *Metal Supply and Sales Magazine, News of the russian metallurgical industry*. URL: (In Russ.) <https://www.metalinfo.ru/ru/news/101265> (accessed: 02.04.2021)
- Mikoda B., Kucha H., Potysz A., Kmiecik E. (2018) Metallurgical slags from Cu production and Pb recovery in Poland – Their environmental stability and resource potential. *Appl. Geochem.*, **98**, 459-472. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.09.009
- Onuaguluchi O., Eren O. (2012) Cement Mixtures Containing Copper Tailings as an Additive: Durability Properties. *Materials Res.*, **15**(6), 1029-1036. DOI: 10.1590/S1516-14392012005000129
- Petrov I.M. (2020) Russia's export position in the global non-ferrous metal market. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika Uravlenie*, **3**, 73-75. (In Russ.)
- Potysz A., Grybos M., Kierczak J., Guibaud G., Fondanèche P., Lens P.N.L., Hullebusch E.D. (2017) Metal mobilization from metallurgical wastes by soil organic acids. *Chemosphere*, **178**, 197-211. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.03.015
- Reutov D.S., Kotel'nikova A.L., Khalezov B.D., Korinevskaya G.G. (2014) Studies and research technology to extract zinc, copper and utilization sands from solid waste obtained after flotation copper smelting slag. *Problemy Nedropol'zovaniya*, **1**, 121-126. (In Russ.)
- Shpiruk S.E., Khodyakov E.A., Kopyl V.D., Torba V.D. (2020) Modern trends and problems of development of the mining and metallurgical complex. *Modern Economy Success*, **4**, 263-268.
- Singh J., Singh S.P. (2019) Geopolymerization of solid waste of non-ferrous metallurgy. A review. *J. Environ. Manag.*, **251**, 109571. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109571
- Soriano-Disla J.M., Gómez I., Navarro-Pedreño J., Jordan M.M. (2014) The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metal burdens. *J. Soils Sed.*, **14**, 687-696. DOI: 10.1007/s11368-013-0773-4
- State report on the state of the environment and the impact of environmental factors on the health of the population of the Sverdlovsk region. (1996) Ekaterinburg, Aehroko-

- smoekologiya Publ., 218 p. (In Russ.)
- Udachin V.N., Vil'yamson B.D., Aminov P.G. (2009) Geochemistry of the environment of the geotechnical systems of the Southern Urals. *Estestv. Tekhnic. Nauki*, 6, 298-306. (In Russ.)
- Vlasenko V.E., Zav'yalova N.S., Ryabinin V.F. (1996) The use of waste from the copper-smelting production of SUMZ in the cultivation of some agricultural plants. *Biological reclamation of disturbed lands*. Ekaterinburg, UrO RAN, 17-19. (In Russ.)
- Vodyanitskii Yu.N. (2009) Heavy and superheavy metals and metalloids in contaminated soils. Moscow, V.V. Dokuchaev Pochvennyi Institute, 95 p. (In Russ.)
- Wang A.S., Angle J.S., Chaney R.L., Delorme T.A., Reeves R.D. (2006) Soil pH Effects on Uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*, **281**(1-2), 325-337. DOI: 10.1007/s11104-005-4642-9
- Yetang Hong L.Y., Wang D., Zhu Y. (2007) Determination of free heavy metal ion concentrations in soils around a cadmium rich zinc deposit. *Geochem. J.*, **41**(4), 235-240. DOI: 10.2343/geochemj.41.235
- Zolotova E.S., Ryabinin V.F. (2020) Environmental geochemistry of the copper slag old dump in the Middle Urals. *Izv. UGGU*, **2**(58), 103-109. (In Russ.) DOI: 10.21440/2307-2091-2020-2-103-109
- Zolotova E.S., Ryabinin V.F., Kotelnikova A.L., Ivanova N.S. (2020) Assessment of element mobility from copper smelting waste slag into forest soils. *Lithosphere (Russia)*, **20**(5), 717-726. (In Russ.) DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-5-717-726