

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 504.054:543.621

ДИНАМИЧЕСКОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПОЧВ ТЕХНОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ

© 2021 г. Б. В. Дампилова^{1,*}, С. Г. Дорошкевич^{1,**}, О. К. Смирнова^{1,***}, П. С. Федотов^{2,****}

¹ Геологический институт Сибирского отделения РАН, ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*E-mail: bdampilova@geo.stbur.ru

**E-mail: dorosh@ginst.ru

***E-mail: meta@ginst.ru

****E-mail: fedotov_ps@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Исследованы образцы почв, подвергшихся длительному воздействию кислых рудничных вод. Валовое содержание элементов в образцах превышает предельно допустимые концентрации и варьирует в широких пределах: для свинца — от 26.4 до 638 мг/кг, для меди — от 121 до 2266 мг/кг, для кадмия — от 6.7 до 50.6 мг/кг. Экстрагирование форм цинка, кадмия, меди, свинца, никеля, марганца, молибдена проведено в динамическом режиме в микроколонках по пятистадийной схеме фракционирования, с выделением обменной/водорастворимой, кислоторастворимой, легко восстанавливаемой, легко окисляемой и трудно восстанавливаемой форм. Микроколонки из фторопластового материала состоят из трех основных частей — центрального контейнера для образца и двух крышек с отверстиями для прокачивания реагента. Для предотвращения выноса образцов из микроколонки использованы мембранные фильтры с размером пор 0.8 мкм. Соответствие суммарного содержания элементов в экстрагируемых и остаточной фракциях их валовому содержанию свидетельствует об отсутствии потерь образцов при экстрагировании в микроколонках. Построены кривые элюирования элементов для наиболее подвижных и, следовательно, биологически доступных фракций. Показано, что для эффективного извлечения обменных/водорастворимых форм элементов необходимо 60 мл элюента, для кислоторастворимых форм — 120 мл. Выявлено высокое содержание цинка, марганца, свинца и кадмия в обменной/водорастворимой форме. Среднее количество цинка в данной фракции достигает 47.8%, марганца — 36.4%, свинца — 25.8% от валового содержания. Среднее содержание молибдена в обменной/водорастворимой фракции составляет 8.7%. Содержание подвижных форм элементов превышает соответствующие ПДК для почв в несколько раз: свинца до 5, никеля до 9, меди до 12, цинка до 23. Следовательно, данные элементы в исследуемых почвах представляют экологическую опасность для окружающей среды.

Ключевые слова: фракционирование, микроколонки, кривые элюирования, тяжелые металлы, техногенно загрязненные почвы

DOI: 10.31857/S0869780921030024

ВВЕДЕНИЕ

Метод последовательного экстрагирования первоначально был разработан для изучения потенциально опасных химических элементов в морских донных отложениях [13, 14]. Затем его начали применять для фракционирования токсичных элементов в почвах. Метод последовательного экстрагирования впервые был использован для фракционирования соединений меди в почвах Р.Г. Маклареном [15]. Позже данный метод использовался для фракционирования и других тяжелых металлов. Так, на основе метода Тессье [18] в Бюро по эталонам Европейской комис-

сии (Community Bureau of Reference, Institute for Reference Materials and Measurements) был разработан метод фракционирования BCR [19]. В настоящее время данный метод в Европе является стандартным для фракционирования соединений тяжелых металлов в донных отложениях, илах и почвах. Также используют другие схемы последовательного экстрагирования с применением различных реагентов, показывающих хорошую сходимость результатов для почв слабого и среднего уровня загрязнения [8, 11, 16, 17]. Сравнительный анализ содержания форм нахождения тяжелых металлов в сильно загрязненных почвах при ис-

пользовании различных методик выявляет значительную погрешность в полученных результатах [3].

Высокая эффективность извлечения элементов достигается при применении методик динамического экстрагирования элементов с использованием вращающихся спиральных колонок за счет динамического многоступенчатого процесса экстрагирования [9]. Альтернативой вращающимся спиральным колонкам при динамическом экстрагировании могут служить цилиндрические микроколоники [12]. Ранее нами для экстрагирования элементов из техногенно загрязненных почв с высоким уровнем загрязнения использовались метод ВCR [5] и методика динамического экстрагирования элементов с использованием вращающихся спиральных колонок [6]. При применении статического режима экстрагирования наблюдались потери образца при переносе его из пробирок в стаканы после центрифугирования для дальнейшего экстрагирования другим раствором.

В настоящей работе применен метод фракционирования элементов в режиме динамического экстрагирования с использованием цилиндрических микроколонок для определения форм нахождения тяжелых металлов в сильно загрязненных почвах. Почвы техногенного участка разгрузки рудничных вод расположены у штольни Западная Холтосонского месторождения (Бурятия). Месторождение представлено серией гюбнерит-сульфидно-кварцевых жил. Содержание в руде основного компонента (WO_3) варьирует от 0.42 до 1.10%; отмечены повышенные концентрации элементов 1 и 2 классов опасности: Cd, Co, Ni и Cr [10]. Месторождение разрабатывалось подземным способом с 1939 г., вскрыто на глубину 540 м; законсервировано в 1997 г. Штольня Западная расположена на самом нижнем отработанном горизонте с абсолютной отметкой устья 1230 м. Из штольни изливаются рудничные воды (средняя скорость течения 0.2–0.4 м/с; дебит 15–18 л/с, pH 3.17–4.95, минерализация 2226–4153 мг/дм³), образующие несколько ручьев и дренирующие почвы прилегающей к штольне территории [7].

Цель исследования – определить формы нахождения элементов в техногенных почвах методом фракционирования элементов в режиме динамического экстрагирования с использованием цилиндрических микроколонок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы почв отобраны методом конверта со сторонами 20 м до глубины 10 см из верхнего генетического горизонта на техногенном участке разгрузки рудничных вод штольни Западная Холтосонского месторождения (Бурятия). Фракционирование форм элементов в почвенных об-

разцах проведено в динамическом режиме с использованием фторопластовой цилиндрической микроколоники. Микроколонка имеет внутренний объем около 1.5 мл, состоит из трех основных частей: центрального контейнера для образца и двух крышек, закрывающих контейнер с двух сторон, с отверстиями для прокачивания реагента. Масса анализируемых образцов – 0.25 г. Для предотвращения выноса образцов из микроколоники использовали мембранные фильтры с размером пор 0.8 мкм. Растворы экстрагентов прокачивали через микроколонику со скоростью 1.0 мл/мин с помощью перистальтического насоса ВТ100-1F. Объем отбираемых фракций составил 20 мл. Согласно схеме 5-стадийного последовательного экстрагирования [9] были выделены следующие фракции:

1) обменная/водорастворимая форма (ионы, связанные с матрицей образца слабыми электростатическими взаимодействиями; реагент – 0.05 М $Ca(NO_3)_2$);

2) кислоторастворимая форма (специфически сорбированные ионы; реагент – 0.43 М CH_3COOH);

3) легко восстанавливаемая форма (элементы, связанные с аморфными оксидами марганца; реагент – 0.1 М $NH_2OH \cdot HCl$);

4) легко окисляемая форма (элементы, связанные с органическими веществами; реагент – 0.1 М $K_4P_2O_7$, pH 11);

5) трудно восстанавливаемая форма (элементы, связанные с аморфными оксидами и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия; реагент – 0.1 М $(NH_4)_2C_2O_4$, pH 3);

6) остаточная форма (элементы, связанные с кристаллической решеткой минералов).

Валовое содержание элементов (W, Pb, Zn, Cu, Ni, Mo, Cd, Mn, Fe) в пробах определялось на энергодисперсионном поляризационном рентгеновском спектрометре ЭДПРС-1; концентрация элементов в растворе – на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения Element XR Thermo scientific Fisher (“ЦКП “Аналитический центр минералого-геохимических и изотопных исследований” ГИН СО РАН”, г. Улан-Удэ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Валовое содержание токсичных элементов в образцах почв участка разгрузки рудничных вод варьирует в широких пределах для свинца – от 26.4 до 638 мг/кг, меди – от 121 до 2266 мг/кг, кадмия – от 6.7 до 50.6 мг/кг (табл. 1). Как видно из представленных данных для образцов почв характерно высокое валовое содержание свинца (до 0.6 г/кг), цинка (до 1.1 г/кг), меди (до 2.3 г/кг),

марганца (до 2 г/кг), железа (до 224 г/кг). Согласно гигиеническому нормативу [4], предельно допустимая концентрация свинца в почве составляет 32 мг/кг. Максимальное превышение составляет до 19.9 ПДК в третьей пробе. Для других элементов ПДК по валовому содержанию в нормативном документе отсутствуют.

С целью определения объема элюентов, необходимого для извлечения подвижных (обменной/водорастворимой и кислоторастворимой) фракций каждого элемента, были построены кривые экстрагирования элементов из образца № 1 (рис. 1).

Извлечение обменных/водорастворимых и кислоторастворимых форм молибдена, кадмия и меди происходит постепенно на протяжении всего процесса элюирования. Процесс элюирования Pb, Zn, Mn и Ni имеет характерные особенности. Извлечение обменных/водорастворимых форм свинца, цинка и марганца происходит практически сразу в первых порциях элюента. Экстрагирование обменной/водорастворимой формы никеля происходит с максимумом, соответствующим 40 мл объема элюента. Судя по характеру кривых, для извлечения обменных/водорастворимых форм данных элементов достаточно 60 мл элюента. Извлечение кислоторастворимой формы марганца идет постепенно в процессе элюирования, свинца и никеля – в начале и в конце элюирования постепенно с пиками на 80 и 60 мл соответственно; цинка – максимальное извлечение происходит в первой 20 мл порции элюента.

Для извлечения кислоторастворимых форм изученных элементов через образцы почвы с высоким уровнем загрязнения необходимо пропускать 120 мл элюента. Для выделения пяти фракций из одного образца требуется около 6 ч. При 8-часовом рабочем дне при наличии одного перистальтического насоса возможно обработать только одну пробу. Для сравнения экстрагирование трех фракций в статическом режиме по модифицированной схеме BCR занимает четверо суток, однако при этом возможно одновременно исследовать ряд проб.

Полученные результаты фракционирования форм тяжелых металлов в образцах представлены в табл. 2.

Содержание цинка, марганца, свинца и кадмия в обменной/водорастворимой форме преобладает во всех пробах и может быть представлено в виде ряда $Mo < Cu < Ni < Cd < Pb < Mn < Zn$. Среднее содержание цинка в пробах в 1-й фракции достигает 47.8%, марганца 36.4%, свинца 25.8% от валового содержания. Количество подвижных форм превышает ПДК в несколько раз: свинца до 5 (проба № 2), никеля до 9 (проба № 4), меди до 12 (проба № 2), цинка до 23 (проба № 6) [4].

Таблица 1. Валовое содержание потенциально опасных химических элементов в верхнем слое почвы техногенного участка разгрузки рудничных вод штольни Западная, мг/кг

№ образца	Элемент								
	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	W	Mo	Mn	Fe
1	6.7	26.4	562	121	197	129	14.2	606	31776
2	49.4	409	1152	1456	167	728	15.8	1619	223982
3	33.6	638	638	2266	59.2	392	17.2	2049	136902
4	24.0	278	507	1431	64.8	130	9.0	1010	49997
5	21.4	53.2	401	208	48.2	112	9.0	874	41810
6	50.6	72.6	934	714	95.4	146	10.4	1135	28658

12.3–14.2% от валового содержания меди, кадмия и свинца находятся в кислоторастворимой фракции. По сумме обменной/водорастворимой и кислоторастворимой фракций, являющихся доступными для растений, изученные потенциаль-

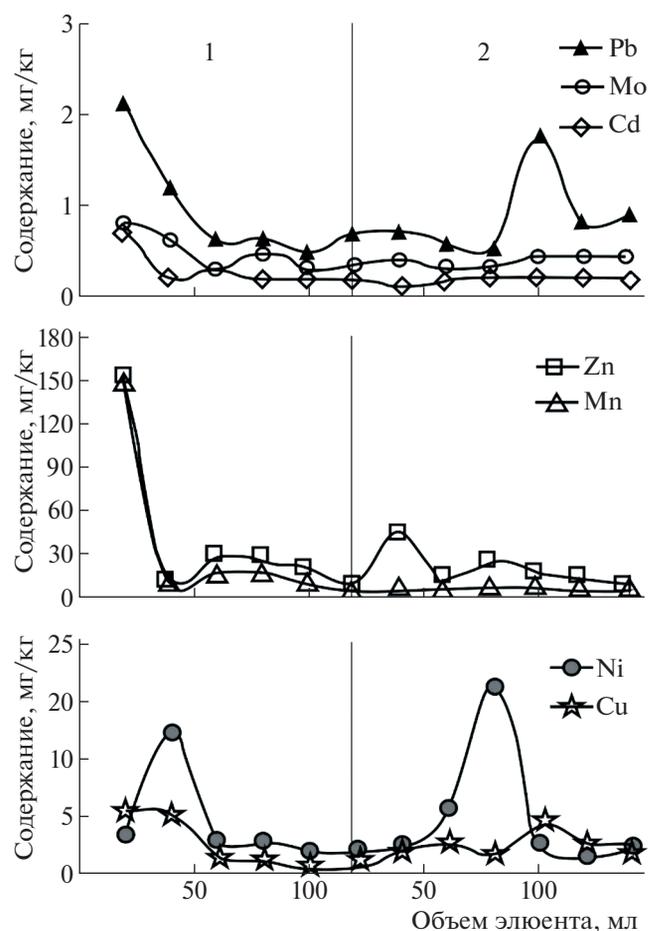


Рис. 1. Кривые экстрагирования подвижных форм тяжелых металлов из образца № 1: 1 – обменная/водорастворимая фракция, 2 – кислоторастворимая фракция.

Таблица 2. Распределение форм тяжелых металлов в верхнем слое почвы техногенного участка разгрузки рудничных вод штольни Западная, % от валового содержания

№ образца	Фракция	Элемент						
		Pb	Mo	Cd	Zn	Mn	Ni	Cu
1	1	27.3	19.7	26.9	44.2	34.4	12.7	11.4
	2	19.7	15.5	16.4	21.3	4.9	15.3	12.4
	3	5.3	5.6	11.9	3.8	1.6	1.5	3.0
	4	3.8	4.2	6.0	0.5	0.8	7.1	3.1
	5	10.6	11.3	9.0	9.5	15.3	2.6	18.1
	6	33.3	43.7	29.8	20.7	43.0	60.8	52.0
2	1	29.4	3.8	40.9	68.5	68.0	7.3	35.4
	2	22.7	2.5	7.3	4.6	4.3	0.6	9.8
	3	7.8	1.3	3.5	3.5	1.8	0.7	1.3
	4	1.1	2.5	1.9	1.9	0.8	0.7	2.2
	5	7.7	1.3	5.6	5.6	7.3	0.7	11.5
	6	31.3	88.6	24.2	15.9	17.8	90.0	39.8
3	1	8.5	3.5	20.2	18.1	6.5	4.1	20.0
	2	6.5	2.3	11.3	8.8	3.5	1.7	11.6
	3	5.3	2.3	10.7	7.6	27.9	2.0	2.6
	4	6.8	16.3	8.3	3.5	1.5	2.0	5.4
	5	9.2	11.6	14.3	4.8	10.6	2.0	11.2
	6	63.7	64.0	35.2	57.2	50.0	88.2	49.2
4	1	17.9	8.9	35.8	47.0	30.9	36.1	33.7
	2	13.8	6.7	14.2	6.4	1.9	2.2	20.8
	3	13.0	8.9	14.2	5.1	3.1	8.3	6.5
	4	10.2	24.4	11.7	3.8	0.8	2.2	9.2
	5	40.8	26.7	15.0	6.7	14.5	2.8	27.4
	6	4.3	24.4	9.1	31.0	48.8	48.4	2.4
5	1	11.7	8.9	15.9	37.0	11.1	10.0	5.4
	2	4.5	11.1	15.0	4.3	3.2	2.5	12.3
	3	6.0	15.6	15.9	4.4	11.4	2.9	6.9
	4	9.0	24.4	14.0	8.6	3.4	4.1	26.0
	5	44.4	31.1	18.7	18.9	27.2	10.4	27.7
	6	24.4	8.9	20.5	26.8	43.7	70.1	21.7
6	1	7.7	7.7	44.3	69.7	20.8	14.5	3.8
	2	6.3	9.6	19.0	8.0	3.8	5.2	18.4
	3	8.0	9.6	14.6	3.5	36.3	4.4	14.6
	4	36.1	28.8	6.3	4.9	6.9	23.3	40.5
	5	8.5	11.5	6.7	2.7	9.8	2.1	6.6
	6	33.4	32.8	9.1	11.2	22.4	50.5	16.1

но опасные химические элементы формируют следующий ряд (в порядке убывания подвижности): цинк – кадмий – медь – марганец – свинец – никель – молибден. Большое содержание подвижных форм обусловлено высокой кислотно-

стью рудничной воды, что способствует увеличению количества данных элементов в виде легко-растворимых соединений в почве.

Третья стадия фракционирования соответствует извлечению легко восстанавливаемых форм элементов, которые нестабильны в восстановительных условиях и при изменении окислительно-восстановительного потенциала среды становятся доступными для растений. К таким элементам относятся марганец и кадмий (в среднем 13.7% и 12.4% от валового содержания соответственно). В связи с тем, что данная фракция содержит элементы, связанные с аморфными оксидами марганца, при элюировании наблюдается повышенное выделение данного элемента (до 36.3% от валового содержания, проба № 6). В отдельных пробах в третьей фракции отмечено достаточно высокое содержание свинца (13.0% от валового содержания, проба № 4), молибдена (15.6% от валового содержания, проба № 5), меди (14.6% от валового содержания, проба № 6).

Легко окисляемая фракция соответствует металлам, связанным с органическим веществом почвы. Высокая вероятность хелатообразования отмечена для железа, марганца, меди, цинка, бора, кобальта, никеля, в связи с тем, что эти элементы легко образуют комплекс с органическими молекулами [2]. Доля потенциально опасных химических элементов участка разгрузки рудничных вод, связанных с органическим веществом, колеблется в широких пределах – от 0.5 до 40.5% от их валового содержания (см. табл. 2). В четвертой фракции наблюдается повышенное содержание (в % от валового содержания): молибдена – до 28.8 (в среднем 16.8), меди – до 40.5 (в среднем 14.4), свинца – до 36.1 (в среднем 11.2). Огромная роль в поглощении потенциально опасных химических элементов принадлежит и микроорганизмам, которые вызывают осаждение и концентрирование свинца, меди, железа, цинка и других металлов [1].

В труднодоступной форме (5 фракция) находятся элементы, связанные с аморфными и слабо окристаллизованными оксидами железа и алюминия. В этой фракции содержатся (в % от валового содержания): свинец – до 44.4 (в среднем 20.2), медь – до 27.7 (в среднем 17.1), молибден – до 31.1 (в среднем 15.6), марганец – до 27.2 (в среднем 14.1), кадмий – до 18.7 (в среднем 13.1), цинк – до 18.9 (в среднем 8.0), никель – до 10.4 (в среднем 3.4).

В остаточной фракции (№ 6) максимальное содержание обнаружено для никеля (48.4–90%). Сконцентрированные в остаточной фракции металлы инертны, для их перехода в активное состояние необходимы особые условия: изменение щелочно-кислотной и окислительно-восстановительной среды, температуры, деятельность жи-

вых организмов. Полученные результаты фракционирования были суммированы по каждому элементу и соотнесены с результатами валового анализа.

Соответствие валового содержания элементов и их суммарного содержания в экстрагируемых и остаточной фракциях позволяет сделать вывод о том, что в ходе фракционирования в динамическом режиме в микроколонках не происходит потери образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экстрагирование элементов в микроколонках имеет преимущества перед экстрагированием в статическом режиме. Во-первых, динамическое фракционирование позволяет проводить эксперименты без потерь образца. Во-вторых, постоянное обновление раствора экстрагента исключает реадсорбцию элементов. В-третьих, кривые элюирования наглядно показывают динамику извлечения элементов в каждую фракцию. Однако при рутинном анализе большого количества образцов фракционирование в динамическом режиме может уступать статическому экстрагированию.

Проведенные исследования по изучению форм нахождения элементов в почвах на техногенно загрязненной территории выявили, что наибольшей подвижностью обладают цинк, медь, никель и свинец. Данные элементы представляют экологическую опасность для окружающей среды.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту № АААА-А21-121011890033-1 "Геоэкологические риски и экстремальные природные явления Сибири и Дальнего Востока"; работа проведена с использованием средств Центра коллективного пользования "Аналитического центра минералогических, геохимических и изотопных исследований" при ГИН СО РАН (Улан-Удэ, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барабашева Е.Е., Стремещкая Е.О.* Роль микробиоты и органического вещества в процессах эндогенного и экзогенного рудообразования // Вестник ЧитГУ. 2010. № 6 (63). С. 83–89.
2. *Басков Е.А., Беленицкая Г.А., Романовский С.И. и др.* Литогеодиника и минерагения осадочных бассейнов. СПб.: ВСЕГЕИ, 1998. 480 с.
3. *Бурачевская М.В.* Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных нижнего Дона: дисс. ... канд. биол. наук. Воронеж, 2015. 214 с.
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. 16 с.
5. *Дампилова Б.В., Смирнова О.К., Дорошкевич С.Г.* Тяжелые металлы в загрязненных почвах и хвостах обогащения руд сульфидно-вольфрамовых месторождений Забайкалья // Актуальные вопросы в области землеустройства, кадастров и природообустройства: проблемы и перспективы развития. Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф., посв. 20-летию кафедры землеустройства. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2016. С. 66–70.
6. *Дампилова Б.В., Федотов П.С., Дженлода Р.Х., Федюнина Н.Н., Карандашев В.К.* Сравнительное изучение методов оценки подвижности форм элементов в загрязненных почвах и техногенных песках в условиях статического и динамического экстрагирования // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 944–951.
7. *Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К., Штарева А.В.* Оценка загрязненности территории, дренируемой рудничными водами сульфидно-вольфрамового месторождения (Западное Забайкалье) // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 6. С. 54–57.
8. *Ладонин Д.В.* Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: автореф. дисс. ... докт. биол. наук. М., 2016. 42 с.
9. *Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Венрих Р.* Пятистадийное динамическое фракционирование форм меди, цинка и свинца в почвах, илах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61. № 7. С. 759–766.
10. *Смирнова О.К., Плюсин А.М.* Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2013. 181 с.
11. *Федотов П.С., Спиваков Б.Я.* Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 690–703.
12. *Федотов П.С., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я., Венрих Р.* Возможности гармонизации методов динамического фракционирования форм элементов в почвах и донных отложениях // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 10. С. 948–958.
13. *Goldberg E., Arrhenius G.* Chemistry of Pacific pelagic sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1958. V. 13. P. 153–212.
14. *Hirst D., Nicholls G.* Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and nondetrital fractions of limestones // *Journal of Sedimentary Petrology*. 1958. V. 28. P. 468–481.
15. *McLaren R.G., Crawford D.V.* Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils // *Journal of Soil Science*. 1973. V. 24. № 2. P. 172–181.
16. *Santos A., Santos J.L., Aparicio I, Alonso E.* Fractionation and Distribution of Metals in Guadiamar River Sediments (SW Spain) // *Water Air Soil Pollution*. 2010. V. 207. № 1–4. P. 103–113.
17. *Sutherland R.A.* BCR[®]-701: a review of 10-years of sequential extraction analyses // *Analytica Chimica Acta*. 2010. V. 680. P. 10–20.

18. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry*. 1979. V. 51. №. 7. P. 844–850.
19. Whalley C., Grant A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analytica Chimica Acta*. 1994. V. 61. P. 2211–2221.

DYNAMIC EXTRACTION OF ELEMENTS FROM SOILS IN TECHNOGENIC LANDSCAPES

B. V. Dampilova^{a,#}, S. G. Doroshkevich^{a,##}, O. K. Smirnova^{a,###}, and P. S. Fedotov^{b,####}

^a *Geological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi, 6a, Ulan-Ude, 670047 Russia*

^b *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, 19, Moscow, 670047 Russia*

[#] *E-mail: bdampilova@geo.stbur.ru*

^{##} *E-mail: dorosh@ginst.ru*

^{###} *E-mail: meta@ginst.ru*

^{####} *E-mail: fedotov_ps@mail.ru*

Samples of soils exposed to long-term impact of acid mine waters were studied. The gross content of elements in the samples exceeds the maximum permissible concentrations and varies within wide limits: for lead - from 26.4 to 638 mg/kg, for copper - from 121 to 2266 mg/kg, for cadmium - from 6.7 to 50.6 mg/kg. Zinc, cadmium, copper, lead, nickel, manganese, and molybdenum forms were extracted in a dynamic mode in microcolumns according to a five-stage fractionation scheme, with the release of exchangeable/water-soluble, acid-soluble, easily reducible, easily oxidizable and hardly reducible forms. Microcolumns made of fluoroplastic consist of three main parts, i.e., a central container for the sample and two caps with holes for pumping the reagent. To prevent the removal of samples from the microcolumn, membrane filters with a pore size of 0.8 μm were used. The correspondence of the total content of elements in the extractable and residual fractions to their gross content indicates the absence of sample losses during extraction in microcolumns. Elution curves of elements were constructed for the most mobile and, therefore, biologically available fractions. It has been shown that for the effective extraction of exchangeable/water-soluble forms of elements, 60 ml of eluent is required, and for acid-soluble forms – 120 ml. A high content of zinc, manganese, lead and cadmium is revealed occurring in an exchangeable/water-soluble form. The average amount of zinc in this fraction reaches 47.8%, manganese – 36.4%, lead – 25.8% of the total content. The average content of molybdenum in the exchangeable/water-soluble fraction is 8.7%. The content of mobile forms of elements exceeds the corresponding MPCs for soils several times: lead up to 5, nickel up to 9, copper up to 12, zinc up to 23. Consequently, these elements in the studied soils pose hazard to the environment.

Keywords: *fractionation, microcolumns, elution curves, heavy metals, technogenically contaminated soils*

REFERENCES

- Barabasheva, E.E., Stremetskaya, E.O. *Rol' mikrobioty i organicheskogo veshchestva v protsessakh endogenno i ekzogenno rudoobrazovaniya* [The role of microbiota and organic matter in endogenic and exogenic ore formation]. *Vestnik ChitGU*, 2010. № 6 (63). P. 83–89. (in Russian)
- Baskov, E.A., Belenitskaya, G.A., Romanovskii, S.I., et al. *Litogeodinamika i minerageniya osadochnykh basseinov* [Lithogeodynamics and menarogenetic specifics of sedimentary basins]. St. Petersburg, VSEGEI Publ., 1998, 480 p. (in Russian)
- Burachevskaya, M.V. *Fraktsionnyi sostav soedinenii tyazhelykh metallov v chernozemakh obyknovennykh nizhnego Dona* [Fraction composition of heavy metal compounds in ordinary chernozems of the lower Don area]. Cand. Sci. (Biol.) Dissertation, 2015, 214 p. (in Russian)
- Gigienicheskie normativy GN 2.1.7.2041–06. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve. 2.1.7. Pochva, ochistka naseleennykh mest, otkhody proizvodstva i potrebleniya, sanitarnaya okhrana pochvy* [Hygienic standards GN 2.1.7.2041–06. Maximal permissible concentrations (MPC) of chemicals in soils. 2.1.7. Soil, purification of settlements, industrial and domestic waste, sanitary protection of soil]. 16 p. (in Russian)
- Dampilova, B.V., Smirnova, O.K., Doroshkevich, S.G. *Tyazhelye metally v zagryaznennykh pochvakh i khvostakh obogashcheniya rud sul'fidno-vol'framovykh mestorozhdenii Zabaykal'ya* [Heavy metals in contaminated soils and dressing tailings of sulfide-tungsten ores in Western TransBaikalian deposit]. *Materialy mezhdunarodnoi nauch.-prakt. konf.* [Proc. International Sci. and Pract. Conference]. Ulan-Ude, BNTs SO RAN, 2016. P. 66–70. (in Russian)
- Dampilova, B.V., Fedotov, P.S., Dzhendloda, R.K., Fedunina, N.N., Karandashev, V.K. *Sravnitel'noe izucheniye metodov otsenki podvizhnosti form elementov v zagryaznennykh pochvakh i tekhnogenykh peskakh v usloviyakh staticheskogo i dinamicheskogo ekstragirovaniya* [Comparative study of methods soil for evaluating the

- mobility of element species in contaminated soil and technogenic sand under batch and dynamic extraction]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2017. V. 72. № 10. P. 1113–1119. (in Russian)
7. Doroshkevich, S.G., Smirnova, O.K., Shtareva, A.V. *Otsenka zagryaznennosti territorii, dreniruemoi rudnichnymi vodami sul'fidno-vol'framovogo mestorozhdeniya (ZapadnoeZabaykal'e)* [Assessment of contamination in the area drained by sulfide-tungsten ore water (Western TransBaikalia)]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2017. V. 21. № 6. P. 54–57. (in Russian)
 8. Ladonin, D.V. *Formy soedinenii tyazhelykh metallov v tekhnogenno-zagryaznyonnykh pochvakh* [Forms of heavy-metal compounds in anthropogenically contaminated soils]. Extended abstract of Doctoral Sci. (Biol.) Dissertation. Moscow, 2016, 42 p. (in Russian)
 9. Savonina, E.Yu., Fedotov, P.S., Vennrikh, R. *Pyatistadiinoe dinamicheskoe fraktsionirovanie form medi, tsinka i svintsa v pochvakh, ilakh i donnykh otlozheniyakh s primeneniem vrashchayushikhysya spiral'nykh kolonok* [Five-step dynamic fractionation of copper, zinc, and lead species in soils, silts, and bottom sediments using rotating coiled columns]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2006. V. 61. № 7. P. 702–708. (in Russian)
 10. Smirnova, O.K., Plyusnin, A.M. *Dzhidinskii rudnyi raion (problemy sostoyaniya okruzhayushchei sredy)* [Dzhidinskii ore district (problems in the environment state)]. Ulan-Ude, BNTs SO RAN, 2013, 181 p. (in Russian)
 11. Fedotov, P.S., Spivakov, B.Ya. *Sticheskie i dinamicheskie metody fraktsionirovaniya form elementov v pochvakh, ilakh, i donnykh otlozheniyakh* [Static and dynamic methods of fractioning element forms in soils, mud and bottom deposits]. *Uspekhi khimii*, 2008. V. 77. № 7. P. 690–703. (in Russian)
 12. Fedotov, P.S., Savonina, E.Yu., Spivakov, B.Ya., Vennrikh, R. *Vozmozhnosti garmonizatsii metodov dinamicheskogo fraktsionirovaniya form elementov v pochvakh i donnykh otlozheniyakh* [Possibilities for the harmonization of methods of the dynamic fractionation of elements in soils and bottom sediments]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2012. V. 67. № 10. P. 851–861. (in Russian)
 13. Goldberg, E., Arrhenius, G. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958. V. 13. P. 153–212.
 14. Hirst, D., Nicholls, G. Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and nondetrital fractions of limestones. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1958. V. 28. P. 468–481.
 15. McLaren, R.G., Crawford, D.V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *Journal of Soil Science*, 1973. V. 24. № 2. P. 172–181.
 16. Santos, A., Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. Fractionation and distribution of metals in Guadiamar river sediments (SW Spain). *Water Air Soil Pollution*, 2010. V. 207. № 1–4. P. 103–113.
 17. Sutherland, R.A. BCR[®]-701: a review of 10-years of sequential extraction analyses. *Analytica Chimica Acta*, 2010. V. 680. P. 10–20.
 18. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 1979. V. 51. № 7. P. 844–850.
 19. Whalley, C., Grant, A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta*, 1994. V. 61. P. 2211–2221.