

УДК 550.42

СРАВНЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОЙ И РАСТВОРИМОЙ ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СНЕГЕ ВОКРУГ СЕВЕРОДВИНСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА

¹Зыкова Е.Н., ¹Яковлев Е.Ю., ¹Дружинин С.В., ^{1,2}Бедрина Д.Д., ³Зыкова А.С.

¹Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
им. академика Н.П. Лаверова РАН, Архангельск, e-mail: abs2417@yandex.ru;

²Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Центр
коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», Архангельск;

³Северный государственный медицинский университет, Архангельск, e-mail: abs2417@yandex.ru

В статье приведены данные по сравнению концентрации растворимой и нерастворимой форм тяжелых металлов в пробах снега вокруг Северодвинского промышленного района на основе анализа проб, отобранных в марте 2019 г. Цель работы – сравнить, насколько нерастворимая составляющая тяжелых металлов, выпадающая из атмосферы, коррелирует с растворимыми формами. Также была поставлена цель оценить степень выщелачивания нерастворимой формы данных элементов. Для выполнения поставленных задач были выбраны точки отбора снега таким образом, чтобы они находились над ранее исследованными участками почв на предмет содержания в них тяжелых металлов, чтобы в дальнейшем проследить степень поглощения их почвами. Дополнительной задачей было определение таких физико-химических показателей талой воды, как водородный показатель, проводимость, минерализация, поскольку это является неотъемлемой частью для понимания миграционной способности соединений исследуемых элементов. В результате проведенной работы были зафиксированы повышенные концентрации таких элементов, как Mn и Pb, в пробах снега, расположенных в нескольких десятках метров от Северодвинского промышленного района. Суммарные значения содержания тяжелых металлов в нерастворимой форме достигали высоких значений. В растворимой форме концентрации практически всех элементов были невысокими. Большинство значений исследованных металлов в растворимой и нерастворимой форме коррелируют между собой. Можно сделать вывод, что все соединения металлов растворяются и выщелачиваются, переходя из нерастворимой формы в растворимую в той или иной степени. Были отмечены участки с хорошей экологической обстановкой, содержания тяжелых металлов на которых незначительное и может считаться фоновым. Физико-химические показатели находятся в тесной взаимосвязи с высокими содержаниями тяжелых металлов в той и другой форме.

Ключевые слова: экология, тяжелые металлы, промышленный район, спектрометрия, химия

COMPARISON OF AN INSOLUBLE AND SOLUBLE FORM OF HEAVY METALS IN THE SNOW AROUND THE SEVERODVINSK INDUSTRIAL AREA

¹Zykova E.N., ¹Yakovlev E.Yu., ¹Druzinin S.V., ^{1,2}Bedrina D.D., ³Zykova A.S.

¹Federal Centre for Integrated Arctic Research named after N.P. Laverov RAS,
Archangelsk, e-mail: abs2417@yandex.ru;

²North (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov Center
for Collective Use of Scientific Equipment «Arctic», Arkhangelsk;

³North State Medical University, Arkhangelsk, e-mail: abs2417@yandex.ru

The article presents data comparing the concentrations of soluble and insoluble forms of heavy metals in snow samples around the Severodvinsk industrial region based on an analysis of samples taken in March 2019. The aim of the work was to compare how insoluble a component of heavy metals falling out of the atmosphere correlates with soluble forms. The task was also to assess the degree of leaching of the insoluble form of these elements. To accomplish the tasks, snow sampling points were chosen so that they were above the previously investigated soil sections for the content of heavy metals in them, in order to further monitor the degree of absorption by their soils. An additional task was the determination of such physical and chemical parameters of melt water as the hydrogen parameter, conductivity, and mineralization, since this is an integral part for understanding the migration ability of compounds of the studied elements. As a result of this work, increased concentrations of elements such as Mn and Pb in snow samples located several tens of meters from the Severodvinsk industrial region were found. The total values of the content of heavy metals in insoluble form reached high values. In a soluble form, the concentrations of almost all elements were low. Most values of the studied metals in soluble and insoluble form correlate with each other. It can be concluded that all metal compounds dissolve and leach, passing from an insoluble form to a soluble one to one degree or another. Areas with good environmental conditions were found, the content of heavy metals on which is insignificant and can be considered background. Physico-chemical indicators are closely correlated with high concentrations of heavy metals in one form or another.

Keywords: ecology, heavy metals, industrial area, spectrometry, chemistry

Экологическая обстановка вокруг крупных промышленных предприятий вызывает озабоченность во всем мире и находится под пристальным вниманием ученых [1, 2]. Одно из центральных мест в этом монито-

ринге занимает изучение источников загрязнения, переноса, путей поступления и миграции тяжелых металлов в окружающей среде. Одной из первой ступеней является исследование содержания тяжелых

металлов в осадках, в частности в снеге [3]. В Архангельской области в г. Северодвинске находятся крупные техногенные объекты, такие как ПО «Севмаш» и ГУП «Звездочка», составляющие Северодвинский промышленный район. Со времени его образования в конце 1930-х гг. данный район своим техногенным влиянием сформировал вокруг себя специфический спектр загрязнений. В нем находятся предприятия машиностроения, металлургии, химии, энергетики, в том числе и атомные энергетические установки. Все перечисленные факторы говорят о необходимости постоянного экологического мониторинга вокруг данной территории. Снег как переносчик и буфер удобен для изучения еще не поступивших в растительность и почву загрязнений и позволяет в чистом виде понять соотношение нерастворимой и растворимой форм тяжелых металлов, привнесенных в данное конкретное место отбора пробы. Соответственно эта информация может позволить оценить, как быстро соединения тяжелых металлов будут мигрировать по пути: растительность – почва – природные воды, а какие будут накапливаться.

Цель исследования: отобрать пробы снега вокруг г. Северодвинска и провести комплексный анализ наличия в них тяжелых металлов в их растворимой и нерастворимой форме. В процессе изучения снежного покрова вокруг Северодвинского промышленного района ранее проведенные исследования растворимой формы проб показали, что концентрационные ряды во многом сходны с нерастворимой. В связи с этим возникла задача исследовать тяжелые металлы, выделяющиеся из твердых частиц, посредством растворения и сравнить, насколько нерастворима составляющая тяжелых металлов, выпадающая из атмосферы, коррелирует с растворимыми формами. Целью также было оценить степень выщелачивания нерастворимой формы данных элементов, поскольку именно растворившаяся часть попадает после таяния снега в растительный покров, почву и вступает в химические реакции. Для выполнения поставленных задач были выбраны точки отбора снега таким образом, чтобы они находились над ранее исследованными участками почв на предмет содержания в них тяжелых металлов, чтобы в дальнейшем проследить степень поглощения их почвами. Дополнительной задачей было исследование физико-химических показателей талой воды, поскольку это является неотъемлемой частью

для понимания миграционной способности соединений исследуемых элементов [4].

Материалы и методы исследования

Для отбора проб снега был выбран март 2019 г., поскольку на этот месяц приходится максимум накопления снега. В результате было отобрано 13 проб снега в непосредственной близости к Северодвинскому промышленному району и одна проба снега (С-95) на значительном удалении от промышленных объектов, находящаяся на территории Беломоро-Кулойского плато [5]. Все пробы вокруг данного района находились в 0,1–10 км от источника загрязнения. В среднем мощность снегового покрова составляла от 65 до 70 см.

Пробы снега отбирали на глубину профиля в пластиковые ведра с крышкой полипропиленовым совком, отступая вверх от почвы на 5 см, чтобы она не попала в образцы. Пробы отбирали непосредственно в лесу, не менее чем в 100 м от дороги, учитывая то, что поток транспорта в данном месте незначительный. Далее пробы снега транспортировали в лабораторию и растапливали в емкостях, в которых он был отобран, при температуре 20 °С. Физико-химические показатели, такие как проводимость, минерализация, водородный показатель, незамедлительно измерялись в талой воде методом прямой потенциометрии при помощи кондуктометра «Mettler Toledo FiveGo F3» и рН-метра «Hanna Instruments 9124». Для того чтобы отфильтровать нерастворенные частицы, использовали предварительно взвешенный и высушенный в сушильном шкафу фильтр «синяя лента» диаметром 90 мм. Фильтрацию проводили при помощи вакуумного насоса на воронке Бюхнера. Затем, чтобы определить массу сухого остатка фильтр высушивали в сушильном шкафу при 105 °С, помещали в эксикатор для стабилизации массы, взвешивали и вычисляли массу осадка.

Для анализа растворимой формы тяжелых металлов пробы талой воды помещали в полипропиленовые пробирки с крышкой емкостью 50 мл и консервировали особо чистой азотной кислотой и передавали на анализ. Кроме того, делали холостую пробу со смесью воды полученной на установке обратного осмоса и используемой в качестве консервирующего агента HNO_3 для того чтобы исключить ее влияние на результаты анализов. Оба вида анализа проводились в ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университе-

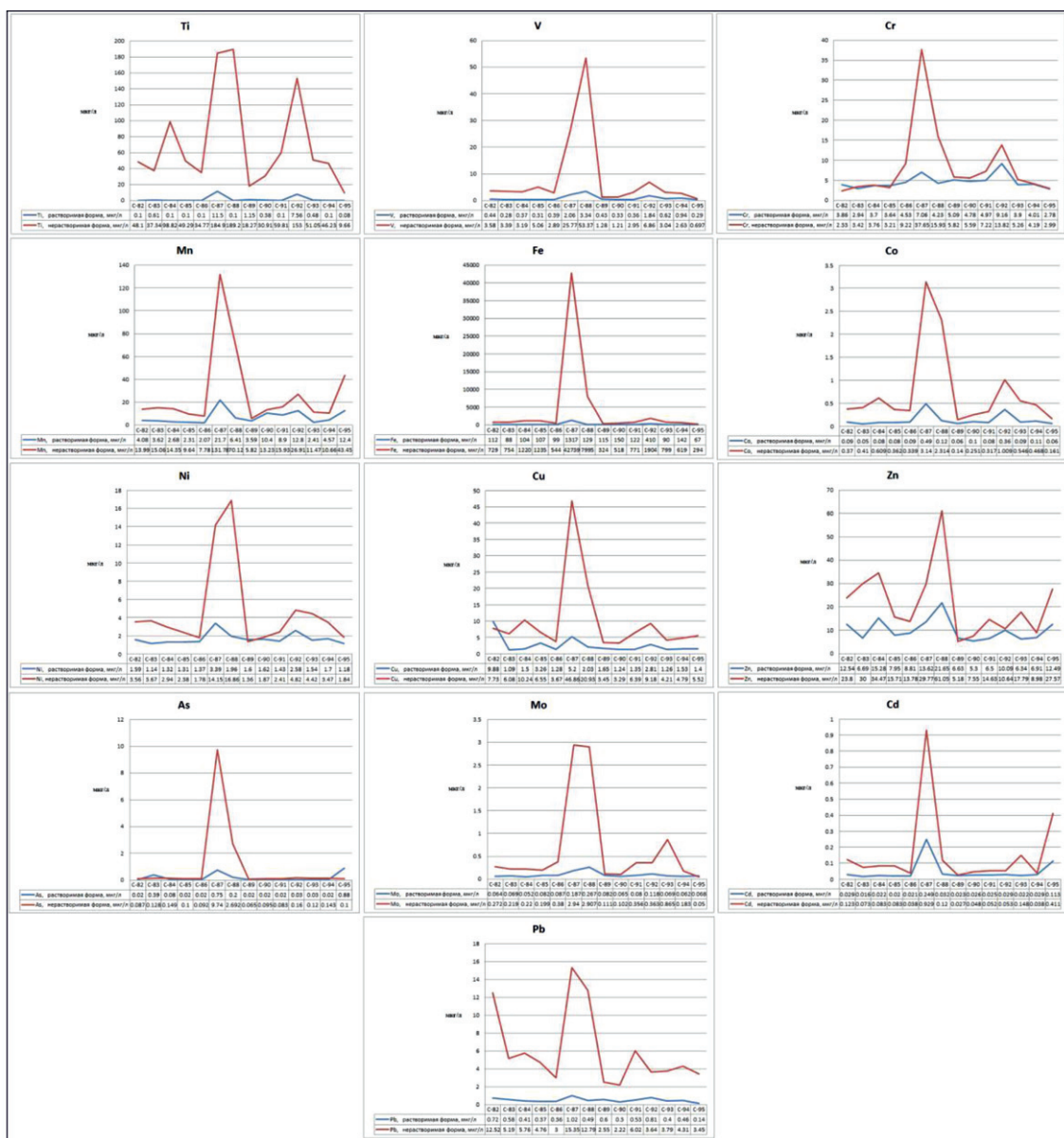
та имени М.В. Ломоносова методом ИСП-МС (прибор «Auriga Elite» фирмы Bruker Daltonics, Inc) с погрешностью $\pm 0,005$ мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Для начала следует отметить, что суммарные значения концентрации тяжелых металлов нерастворимой формы в точках отбора, находящихся в нескольких десятках метров от промышленных объектов достигают 0,259 и 0,312 мг/кг (пробы С-87 и С-88). В сумме с содержаниями Ti и Fe эти по-

казатели вырастают до 8,44 мг/кг в пробе С-88 и 43,24 мг/кг в пробе С-87.

На расстоянии 7–10 км от предприятий Северодвинского промышленного района суммарные значения тяжелых металлов в пробах снега изменяются в пределах от 0,026 до 0,077 мг/кг (пробы С-89 и С-92), а это существенно ниже, чем в пробах С-87 и С-88. Обработка и анализ результатов отобранных проб для определения растворимой формы исследуемых элементов показали, что эти значения заметно ниже (рисунок).



Графики зависимости содержания тяжелых металлов между растворимой и нерастворимой формой в точках отбора проб снега вокруг Северодвинского промышленного района и фоновой точке С-95, мкг/кг

Валовое содержание тяжелых металлов в пробах снега С-87 и С-89 вокруг Северодвинского промышленного района, мкг/кг (март 2019 г.)

Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb
С-87 нерастворимая форма	0,19	25,8	37,7	132	3,14	14,2	46,9	29,8	9,74	2,94	0,93	15,4
С-87 растворимая форма	11,5	2,06	7,06	21,7	0,49	3,39	5,2	13,6	0,75	0,19	0,25	1,02
С-89 нерастворимая форма	0,02	1,28	5,82	5,82	0,14	1,36	3,45	5,18	0,07	0,11	0,03	2,55
С-89 растворимая форма	1,15	0,43	5,09	3,59	0,06	1,6	1,65	6,63	0,02	0,08	0,02	0,6
С-87/С-89 нерастворимая форма	10,3	20,2	6,3	22,6	21,4	14	13,4	5,6	139	26,7	33,3	5,8
С-87/С-89 растворимая форма	10	4,8	1,4	6,1	8,2	2,1	3,2	2,1	37,5	2,4	12,5	1,7
ПДК в воде, мкг/л	100	100	50	100	100	20	1000	1000	10	250	1	10
Класс опасности	3	3	2	3	2	2	2	3	1	2	2	2

В целом валовая концентрация варьируется в пределах от 0,017 мг/л в точке С-93 до 0,056 мг/л в точке С-87. Относительно высокие значения отмечаются в точках находящимся ближе всего к промышленным объектам: пробы С-87 (0,056 мг/л), С-88 (0,041 мг/л) и С-92 (0,040 мг/л). Наиболее низкие значения отмечены в точках С-83 (0,017 мг/л) и С-93 (0,016 мг/л). С учетом Ti и Fe наименьшие суммарные значения растворимой формы имеет проба С-95 (0,095 мг/л), а наибольшие С-87 (1,384 мг/л). Для детального сравнения растворимой и нерастворимой форм тяжелых металлов была выбрана проба С-87 как наиболее представительная по концентрации для обеих форм и проба С-89 с наиболее низкими значениями (таблица).

Для характеристики рисунка следует предварительно сказать несколько слов отдельно о каждом элементе. Выщелачивание титана из оксидов непосредственно связано со слабокислой средой, обусловленной также наличием растворенных в воде оксидов серы с образованием серной кислоты от сжигания углей на ТЭЦ-1 г. Северодвинска. Из таблицы видно, что титан в снеге содержится в основном в растворимой форме. Ванадий, имеющий 3 класс опасности, может поступать в атмосферу в виде силикатов в соединении с железом от металлургических производств. В данном случае в пробе С-87 ванадий содержится в основном в нерастворимой форме, что и не удивительно, поскольку ванадий и его соединения достаточно инертны. Хром (2 класс опасности) применяется в металлургии и в гальваническом производстве, выделяется в атмосферу в виде оксидов, которые слабо выщелачива-

ются в нейтральной среде, что и отражено в таблице. Марганец применяется в металлургии и выпадает в виде одно-, двухвалентных оксидов, которые хорошо выщелачиваются только в кислой среде. Несмотря на повышенное содержание марганца в данной пробе 132 мкг/л (ПДК 100 мкг/л), доля его растворимой формы невелика. Количество растворимой формы кобальта составляет 22%. Это элемент 2 класса опасности, и можно сказать, что он находится в снеге в виде оксида и слабо выщелачивается.

Никель в пробах снега показывает себя как элемент сходный по степени выщелачивания с кобальтом. Здесь явно прослеживается его наиболее устойчивая форма соединений со степенью окисления 2+. В исследуемой пробе снега преобладает нерастворимая форма никеля в соотношении 1:5. Медь, имеющая класс опасности 2, содержится в отобранных пробах в основном в нерастворимой форме и выщелачивается слабо. Растворимые соединения составляют немногим более 11%. Аэрозоли, содержащие медь, являются в основном продуктом металлургического производства и состоят из оксидов. В снеге медь, соединяясь с углекислым газом, превращается в инертные карбонаты и в растворимую часть переходит мало.

Цинк поступает в атмосферу от предприятий в виде оксида и металлической пыли, которая быстро окисляется на воздухе. На рисунке видно, что его растворимая форма не во всех пробах коррелирует с нерастворимой. Однако в пробе С-87 она составляет значительную часть. На относительно чистых участках его растворимая форма составляет очень небольшую долю

несмотря на то, что цинк легко выщелачивается и в кислой, и в щелочной среде, однако довольно инертен в нейтральной. Мышьяк в основном выделяется на данной территории теплоэлектростанцией № 1, работающей на каменном угле, и обе его формы коррелируют между собой. Молибден при металлообработке выделяется в окружающую среду в виде оксидов MoO_3 и мало переходит в растворимую форму ввиду химической устойчивости. Кадмий, элемент 2 класса опасности, ведет себя сходно с молибденом, хотя и более химически подвижен в слабокислой среде. Свинец на изучаемой территории имеет небольшое превышение ПДК в нерастворимой форме, однако растворимая форма этого тяжелого металла составляет лишь 6,6% от нерастворимой в силу инертности этого элемента.

Показатели кислотности в пробах талой воды варьировались от 5,02 до 6,04 единиц рН, а значит, находились в нейтральной и слабокислой зоне. Максимальное значение рН было зафиксировано в пробе С-87, а минимальное – в фоновой пробе С-95. Содержание электролитов изменялось в пределах 5,25–14,31 мкСм/см, то есть было незначительным. Минерализация как находилась в интервале от 2,49 до 7,08 мг/л, достигая максимума в точке С-87. Окислительно-восстановительный потенциал варьировал от 52 до 121 мВ с самым низким значением в точке С-87.

Закключение

В результате проведенной работы было зафиксировано, что в растворимой форме концентрации практически всех элементов были невысокими. Большинство значений исследованных металлов в растворимой и нерастворимой форме коррелируют между собой. Можно сделать вывод, что все соединения металлов растворяются и выщелачиваются переходя из нерастворимой формы в растворимую в той или иной степени. Концентрации исследуемых элементов в растворимой форме не превышали ПДК, даже в пробах располагающихся в нескольких десятках метров от Северодвинского промышленного района. Суммарные значения содержания тяжелых металлов

в нерастворимой форме достигали высоких значений в 43 мг/кг и даже в незначительной мере превышали ПДК (Mn и Pb). Обработка данных показала, что концентрация тяжелых металлов в нерастворимой форме в точках С-87 и С-89 имеет большую разность, чем при сравнении растворимой формы в этих же точках. Были отмечены участки с хорошей экологической обстановкой, содержание тяжелых металлов на которых низкое и может считаться фоновым. Физико-химические показатели находятся в тесной взаимосвязи с высокими содержаниями тяжелых металлов в той и другой форме. В целом можно сказать, что исследуемая территория является достаточно чистой уже на небольшом удалении от промышленных объектов, а на расстоянии 7–10 км концентрация тяжелых металлов фоновая.

Работа была выполнена при поддержке программы НИР № АААА-А19-119011890018-3.

Список литературы / References

1. Vijayan A., Osterlund H., Marsalek J., Viklander M. Laboratory Melting of Late-Winter Urban Snow Samples: The Magnitude and Dynamics of Releases of Heavy Metals and PAHs. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2019. P. 182–202. DOI: 10.1007/s11270-019-4201-2.
2. Pilecka J., Grinfelde I., Valujeva K., Straupe I., Purmalis O. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Jelgava. *Rural And Environmental Engineering, Landscape Architecture*. 2017. Vol. 1. P. 173–179. DOI: 10.5593/sgem2017/41/S19.058.
3. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2015. Vol. 187. no. 5. P. 225–235. DOI: 10.1007/s10661-015-4446-1.
4. Чагина Н.Б., Айвазова Е.А. Иванченко Н.Л., Варакин Е.А., Соболев Н.А. Исследование содержания тяжелых металлов в снеговом покрове г. Архангельска и их влияние на здоровье населения. // *Вестник Северного (Арктического) федерального университета. Серия: Естественные науки*. 2016. № 4. С. 57–68. DOI: 10.17238/issn2227-6572.2016.4.57.
- Chagina N.B., Aivazova E.A., Ivanchenko N.L., Varakin E.A., Sobolev N.A. The study of the content of heavy metals in the snow cover of the city of Arkhangelsk and their impact on public health // *Bulletin of the Northern (Arctic) Federal University. Series: Natural Sciences*. 2016. № 4. P. 57–68 (in Russian).
5. Яковлев Е.Ю., Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Очеретенко А.А. Пространственное распределение тяжелых металлов в пробах снега вокруг Северодвинского промышленного района // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 11. С. 179–184.
- Yakovlev E.Yu., Zykova EN, Zikov S.B., Ocheretenko A.A. Spatial distribution of heavy metals in snow samples around the Severodvinsk industrial region // *Advances in current natural sciences*. 2019. № 11. P. 179–184 (in Russian).