

УДК 631.412

Л. Ф. ТАРАРИНА

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КИСЛОТНОСТЬЮ И СОДЕРЖАНИЕМ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ВСКРЫШНЫХ ПОРОДАХ ПОДМОСКОВНОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

Установлено, что зависимость между рН среды и содержанием водорастворимых форм [Me] железа и алюминия в сульфидсодержащих горных породах, подвергшихся выветриванию в течение 10—15 лет, описывается уравнениями типа $[Me] = ArH^{-n}$. Летальные для растений количества водорастворимых форм железа и алюминия образуются при $pH < 3$.

Пригодность рекультивированных земель на угольных разрезах для сельскохозяйственного использования во многом определяется токсичностью сульфидсодержащих надугольных глин, супесей и суглинков, широко распространенных в Подмосковном угольном бассейне. При рекультивации на эти вскрышные породы наносили плодородный слой почвы, и только в последнее время токсичные породы стали экранировать слоем суглинка.

Реакция среды и содержание подвижных элементов относятся к наиболее важным признакам, по которым можно судить о пригодности пород для сельскохозяйственного использования [1]. Поэтому определенный интерес представляет изучение зависимости между рН среды и содержанием токсичных элементов во вскрышных породах при рекультивации нарушенных земель.

Ранее было установлено [7, 9], что в естественном залегании темно-серые надугольные глины и суглинки характеризуются слабокислой реакцией среды ($\sim 5,6$ ед.). Наши исследования пород бортов пяти траншей Кимовского угольного разреза (Тульская обл.) также показали, что в естественном залегании явно токсичные породы имеют pH_{H_2O} от 4,11 до 6,04 ед. Кроме того, такие водорастворимые токсичные элементы, как железо, алюминий и марганец, в естественно залегающих сульфидсодержащих породах содержатся в концентрациях, опасных для жизни растений (от 2,25 до 10,62 мг/100 г породы). Только после выноса этих пород на дневную поверхность в отвалы в процессе выветривания и при участии микроорганизмов в них начинаются окислительные реакции, приводящие к образованию значительного количества серной кислоты. Вследствие этого pH_{H_2O} снижается до 3 и меньше и резко возрастает содержание водорастворимых, токсичных для растений элементов.

Аналізу на пригодность к использованию подвергли 300 га спланированной 10—15 лет тому назад поверхности отвалов (Кимовский углеразрез). Из шурфов глубиной 60 см было отобрано сплошным ленточным способом по вертикали 400 проб грунтосмеси, в которых определяли рН раствора и содержание водорастворимых FeO, Al₂O₃ и MnO*.

* рН водной суспензии определяли потенциметрически на рН-метре ЛПУ-01. Определение FeO и Fe₂O₃ проводили фотометрически с применением α - α' -дипиридила, MnO—фотометрически персульфатным методом, Al₂O₃—фотометрически с алюминоном [6].

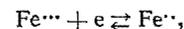
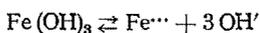
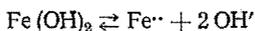
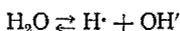
Было обнаружено, что токсичные элементы в исследуемых грунтах распределены очень неравномерно. Есть участки, где рН водной вытяжки достигает значений 7,7 при почти полном отсутствии токсичных элементов. Вместе с тем, значительную площадь занимали участки повышенной кислотности и токсичности, где рН_{н.о} доходит до 1,5, содержание FeO — до 280 мг/100г сухой породы, Al₂O₃ — до 200 мг и MnO до 30 мг. Широкий диапазон кислотности и токсичности проб позволил выявить определенную зависимость содержания водорастворимых FeO и Al₂O₃ от рН среды.

Известно, что в результате выветривания минералов, содержащих железо и алюминий, образуются гидратированные формы их окислов. Гидроокись железа относится к малоподвижным компонентам почвы и находится в них в виде аморфного геля Fe₂O₃·nH₂O, который способен выделять ионы Fe⁺⁺⁺ в раствор только при рН < 3. В восстановительных условиях возможен переход Fe⁺⁺⁺ + e → Fe⁺⁺, совершающийся в почвах с помощью железовосстанавливающих бактерий [5]. Подвижность железа при этом значительно увеличивается, хотя и в этом случае реакция среды накладывает ограничение: в интервале рН 5,5—7 происходит осаждение Fe(OH)₂.

Гидроокись алюминия, образующаяся при выветривании алюмосиликатов, становится подвижной при рН < 5, выделяя в раствор ионы Al(OH)₃ и Al(OH)⁺.

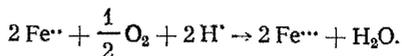
Особенность исследуемых грунтосмесей состоит в почти полном отсутствии гумуса почвы. В связи с этим поведение водорастворимых железа и алюминия в этих грунтах не осложняется наличием органоминеральных соединений, подвижность которых ограничивается реакцией среды не так жестко [3].

Ионное равновесие в водных растворах аналогичного состава уже подвергали обсуждению [8, 4]. Было предложено уравнение, связывающее содержание Fe⁺⁺, рН и окислительно-восстановительный потенциал раствора. Следует отметить, что анализ ионного равновесия в этих работах основан на рассмотрении взаимодействия обратимых систем



а также на предположении, что ОВП раствора определяется системой Fe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺.

Для того чтобы проверить, допустим ли такой подход к изучению водных вытяжек исследуемых грунтов, были выборочно измерены ОВП вытяжек и по изоплетам растворимости [8] определены концентрации FeO при различных рН. Оказалось, что ожидаемые концентрации значительно превосходили реально определяемые: при рН 4 они были выше на порядок, а при рН 3 — на два порядка. Такое несоответствие, по видимому, объясняется тем, что названный выше анализ ионного равновесия не учитывает влияния растворимого кислорода, который в этих условиях может необратимо взаимодействовать с Fe⁺⁺ по реакции



Этот процесс приводит к резкому уменьшению содержания Fe⁺⁺, так что при рН < 5 железо в ионной форме практически отсутствует.

Математическая обработка данных показала, что зависимости [FeO] — рН и [Al₂O₃] — рН, графически представленные на рис. 1, хоро-

шо описываются уравнениями

$$[\text{FeO}] = \frac{24540}{\text{pH}^{6,71}} \quad \text{и} \quad [\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{8610}{\text{pH}^{5,066}}$$

Приведенные уравнения получены обработкой 125 анализов проб, в водной вытяжке которых содержание FeO и Al₂O₃ было значимым. Данные были сгруппированы в пять выборок, по средним значениям параметров проведена прямолинейная корреляция в координатах lg[FeO]—lg pH, lg[Al₂O₃]—lg pH (рис. 2) и найдены уравнения регрессии для железа и алюминия:

$$\lg [\text{FeO}] = 4,39 - 6,71 \text{ pH} \quad \text{и} \quad \lg [\text{Al}_2\text{O}_3] = 3,935 - 5,066 \text{ pH}.$$

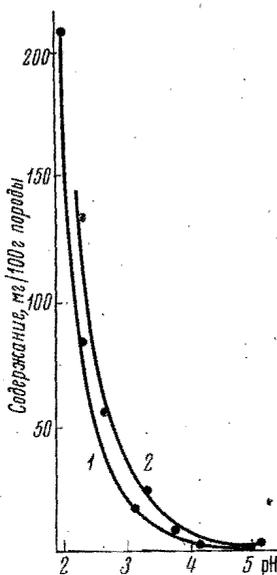


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость содержания водорастворимых FeO (1) и Al₂O₃ (2) от pH

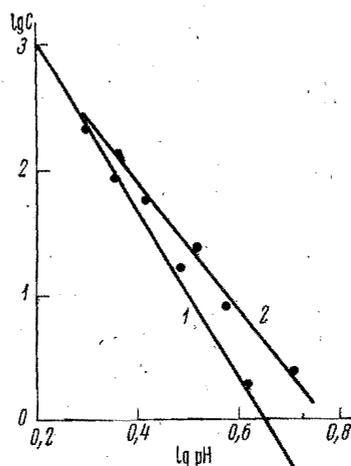


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания FeO (1) и Al₂O₃ (2) от pH в координатах lg C — lg pH

Необходимо, однако, учесть, что эти зависимости определены для интервала кислотности $2 < \text{pH} < 5,5$ и не могут быть экстраполированы за эти границы.

Можно, таким образом, констатировать (рис. 1), что в надугольных глинах и супесях, подвергшихся выветриванию в течение 10—15 лет, накопление водорастворимого FeO в количествах, летальных для растений, происходит при $\text{pH} < 3$. В соответствии с поведением подвижного алюминия в естественных почвах [2] можно было ожидать, что по сравнению с железом накопление Al₂O₃ начинается при pH на 1,5—2 ед. более высоком.

Результаты исследования, однако, показали (рис. 1), что при понижении pH в грунтосмесях высвобождение алюминия и железа происходит почти при одной и той же кислотности. Алюминий опережает железо лишь на 0,2 ед. pH. Этот факт можно объяснить сравнительно малым сроком выветривания минералов в изучаемых грунтосмесях. По-видимому, основная масса алюминия здесь входит в состав алюмосиликатов, не подвергшихся выветриванию и хорошо противостоящих действию кислот.

Выводы

1. В сульфидсодержащих горных породах, подвергшихся выветриванию в течение 10—15 лет, накопление водорастворимого FeO в количествах, летальных для растений, происходит при $pH < 3$.

2. В горных породах при 10—15-летнем выветривании высвобождение железа и алюминия происходит почти при одной и той же кислотности. Алюминий опережает железо лишь на 0,2 ед. pH.

3. В грунтосмесях при почти полном отсутствии гумуса почвы зависимости $[FeO] - pH$ и $[Al_2O_3] - pH$, хорошо описываются уравнениями

$$[FeO] = \frac{24540}{pH^{0,71}} \quad \text{и} \quad [Al_2O_3] = \frac{8610}{pH^{0,066}}$$

Литература

1. Бекаревич Н. Е., Горбунов Н. И., Колбасин А. А., Орлов В. Н., Туник Б. М. Рекультивация земель и прогнозирование их пригодности в сельском и лесном хозяйстве. Тр. X Междунар. конгр. почвовед., т. IV. «Наука», 1974.
2. Блэк К. А. Растение и почва. «Колос», 1973.
3. Кауричев И. С. Элювиально-глеевый процесс и его проявление в некоторых типах почв. В сб.: Современные почвенные процессы. М., 1974.
4. Крюков П. А., Авсеевич Г. П. О гидролизе и об окислительно-восстановительном потенциале системы. Тр. ЛОБИУАА, вып. 17. Л., 1933.
5. Мишустин Е. Н., Емцев В. Т. Микробиология. «Колос», 1973.
6. Практикум по почвоведению. Под редакцией проф. И. С. Кауричева. «Колос», 1973.
7. Савич А. И. Некоторые вопросы мелиорации сульфидсодержащих пород отвалов Подмосковского угольного бассейна при биологической рекультивации. В сб.: Рекультивация промышленных пустошей. М., 1972.
8. Сердобольский И. П. Окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные условия глееобразования. Тр. Почв. ин-та АН СССР, т. 31. М., Изд. АН СССР, 1950.
9. Туник Б. М. Минералогический, химический состав и некоторые свойства пород Ушаковского углеразреза Подмосковского угольного бассейна. Почвоведение, 1971, № 8.

Тульский педагогический институт
им. Л. Н. Толстого

Дата поступления
29.X.1975 г.

L. F. TARARINA

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE ACIDITY AND CONTENT OF TOXIC ELEMENTS IN STRIPPED ROCKS OF MOSCOW COAL BASIN

It has been found that the relationship between the pH of the medium and the content of water-soluble forms [Me] of iron and aluminium in sulphide-containing rocks, subjected to weathering during 10—15 years, is described by an equation of the following type: $[Me] = ApH^{-n}$. The lethal quantities of water-soluble forms of iron and aluminium are produced at $pH < 3$.