

УДК 504.054:543.621

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД (НА ПРИМЕРЕ ДЖИДИНСКОГО ВОЛЬФРАМОВО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА, БУРЯТИЯ)

© 2024 г. Б. В. Дампилова^{1,*}¹Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН,
ул. Сахьяновой ба, Улан-Удэ, 670047 Россия

*E-mail: bdampilova@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 10.10.2024 г.

Представлены результаты исследований валового содержания, форм нахождения тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Pb) и их распределения по вертикальному разрезу в техногенных песках сульфидсодержащих отходов обогащения бывшего Джидинского вольфрамово-молибденового комбината (Бурятия). В результате деятельности комбината в течение нескольких десятилетий образовалось три хвостохранилища общим объемом отходов производства более 40 млн т. Для исследования были отобраны пробы техногенных песков на намывном хвостохранилище по пробуренной скважине на глубинах 0–20 и 20–40 м. Полученные результаты свидетельствуют о влиянии гранулометрического состава на содержание и подвижность элементов. Показано, что содержание элементов в пылевой фракции (<0.16 мм) больше, чем в более крупных гранулометрических фракциях независимо от глубины залегания техногенных песков. Определение форм нахождения элементов и их распределения по геохимическим формам выявило, что ионообменная форма элементов активно выщелачивается из пылеватых и мелких фракций песков. Подвижности элементов из техногенных песков способствует также высокая кислотность отходов сульфидсодержащих руд. Сравнение валового содержания Zn, Cu, Pb, Ni и их подвижных форм в техногенных песках выявило превышение ПДК. Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о превышении нормативов и вредном воздействии отходов руд на окружающую среду.

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, миграция, сульфидсодержащие отходы, техногенный песок, гранулометрический состав

DOI: 10.31857/S0869780924060086 EDN: ALRQUR

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное использование и разработка месторождений полезных ископаемых сопровождаются образованием отходов обогащения руд и ухудшением состояния окружающей среды. Оценка экологической опасности накопленных техногенных отходов горнодобывающих предприятий зависит от выявления веществ загрязнителей, общего их количества, нахождения подвижных форм токсичных элементов и путей миграции этих элементов в окружающую среду [1, 5, 15, 16, 18]. Под воздействием природных явлений (ветра, дождя, таяние снега и т.п.) происходит преобразование техногенных веществ отходов обогащения руд в подвижные формы токсичных элементов. Подвижность элементов зависит от гранулометрического состава материала хвостохранилищ, реакции среды, содержания оксидов, гидроксидов, карбонатов и органического вещества. Влияние гранулометрического состава

на содержание и подвижность элементов рассмотрены в некоторых работах. В тонкодисперсном материале хвостов обогащения лопаритовых руд месторождения в Ловозерских тундрах установлено концентрирование РЗЭ, Zn, Sr, Mn, Sb, Cd, W, Th, Pb, Fe, Cu (Ловозерский ГОК) [13]. При взаимодействии тонкой фракции хвостов обогащения (<0.071 мм) лопаритовых руд с растворами, имитирующими почвенные воды, концентрации загрязняющих веществ в растворах превышают предельно допустимые для водных объектов рыбохозяйственного значения в несколько раз [14]. При этом содержание этих элементов в частицах размером <0.071 мм в 1.5–2 раза превышает их количество в частицах более крупных размеров (0.071–0.1; 0.1–0.25 мм).

Исследования [2] по определению химического состава фракций обломочного материала горно-породных отвалов и хвостохранилища на месторождении апатита Кукисвумчорр также показали

характерное увеличение накопления числа химических элементов в наиболее тонких гранулометрических фракциях (<0.044 мм). В данных фракциях происходит концентрирование Cu, Pb, Zn, Co, Mn, Y, Yb, Ce, La, P, Ti, V, Cr, Be, Sn, As, Sr, Nb. Выявлена высокая интенсивность процесса миграции Be, Pb, As из лежалых хвостов. Сделан вывод о том, что микроэлементы, концентрирующиеся в материале мелких фракций (<0.044 мм) рудничных отвалов и особенно хвостохранилищ, могут становиться источником загрязнения природных вод. Также возможен вынос тяжелых металлов со значительных площадей техногенных образований в виде пыли благодаря ветровому разносу [23, 29, 30]. Ветровой разнос способствует дальнему переносу токсичных элементов от источников загрязнения. В частицах пыли техногенного происхождения установлены высокие содержания тяжелых металлов, Br, Se, As, Sb [28]. Установлено, что пыль с техногенных источников сильно обогащена подвижными формами примесных элементов по сравнению с основным техногенным материалом. Матричные элементы, поступающие в основном из природных источников (Al, Fe, Si, Na), обычно связаны с более крупными фракциями аэрозоля твердых частиц (размером 3–5 мкм и больше).

В работе [17] выявлено увеличение концентрации элементов токсикантов в объектах наземной среды в результате атмосферного рассеивания мелкодисперсных минеральных частиц с хвостохранилищ золоторудного месторождения. Влияние гранулометрического состава на подвижность и токсичность тяжелых металлов отмечена в загрязненных почвах [22] и донных отложениях [11, 19]. Выявлено накопление тяжелых металлов и повышенное содержание их подвижных и биодоступных форм в тонкодисперсных глинистых фракциях донных отложений. Установлена достоверная связь между подвижными формами меди, цинка и содержанием глинистых фракций и органического вещества. Таким образом, подвижность металлов в значительной степени зависит от гранулометрического состава материала. Изучение поведения элементов в техногенных песках и определение их подвижности в зависимости от гранулометрического состава материала хвостохранилищ относятся к приоритетным задачам в современных экологических исследованиях отработанных и разрабатываемых рудных территорий.

На территории Джидинского рудного района (Западное Забайкалье) в течение нескольких десятилетий производилась добыча и обогащение



Рис. 1. Космический снимок территории хвостохранилищ (2010 г.): I – насыпное, II – намывное (гидроотвал), III – аварийное.

вольфрамо-молибденовых руд (1934–1997 гг.) [4, 25]. С 2011 г. по настоящее время отходы обогащения сульфидсодержащих руд подвергаются вторичной переработке. За годы работы горно-обогажительных фабрик было образовано три хвостохранилища общим объемом отходов производства более 40 млн т. (рис. 1).

Первое – насыпное хвостохранилище создано в начальный период работы обогажительной фабрики и прилегал непосредственно к территории рабочего поселка, который впоследствии стал городом Закаменск. В хвостохранилище накапливались хвосты и пульпы вольфрамовых фабрик. Второе хвостохранилище – намывное (гидроотвал), расположено в устье р. Барун-Нарын в распадке между горными хребтами. Поэтому хвостохранилище имеет форму треугольника с шириной у основания около километра и протяженностью вверх по долине р. Барун-Нарын приблизительно 1700 м (рис. 2).

В 2010–2012 гг. лежалые пески с насыпного (см. рис. 1, I) и аварийного (см. рис. 1, II) хвостохранилища были перевезены на территорию намывного (см. рис. 1, III) хвостохранилища поближе к действующему по настоящее время комбинату для их вторичной переработки. Перевозка осуществлялась вблизи русла р. Модонкуль. Помимо смыва материала хвостохранилища в р. Модонкуль, впадающей в р. Селенга (приток оз. Байкал), произошла дополнительная нагрузка на экологическое состояние окружающей среды и здоровье населения г. Закаменск [3, 10, 12, 26, 27]. При

транспортировке техногенных песков грузовыми машинами с открытым кузовом произошло активное рассеивание загрязняющих веществ в виде пыли в атмосфере за пределами санитарной зоны городской территории. Еще не слежавшийся перевезенный песок подвергался естественному ветровому разному. В связи с этим были проведены различные исследовательские работы по оценке воздействия отходов обогащения руд на компоненты окружающей природной среды: почвы, водные и растительные объекты [6, 8, 25]. В результате анализа природных объектов обнаружено, что произошло увеличение концентрации элементов-токсикантов в объектах наземной среды за счет атмосферного рассеивания мелкодисперсных частиц отходов руд. После рекультивации земель произошло неполное зарастание растительностью площадей, занятых техногенными песками.

Цель представленного исследования – изучение содержания и распределения элементов по геохимическим формам, гранулометрическому составу и по вертикальному разрезу техногенных песков в отходах обогащения сульфидсодержащих руд намывного хвостохранилища бывшего Джидинского вольфрамово-молибденового комбината (ДВМК).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы техногенных песков были отобраны на намывном хвостохранилище по пробуренной скважине на глубинах 0–20 и 20–40 м. Образцы

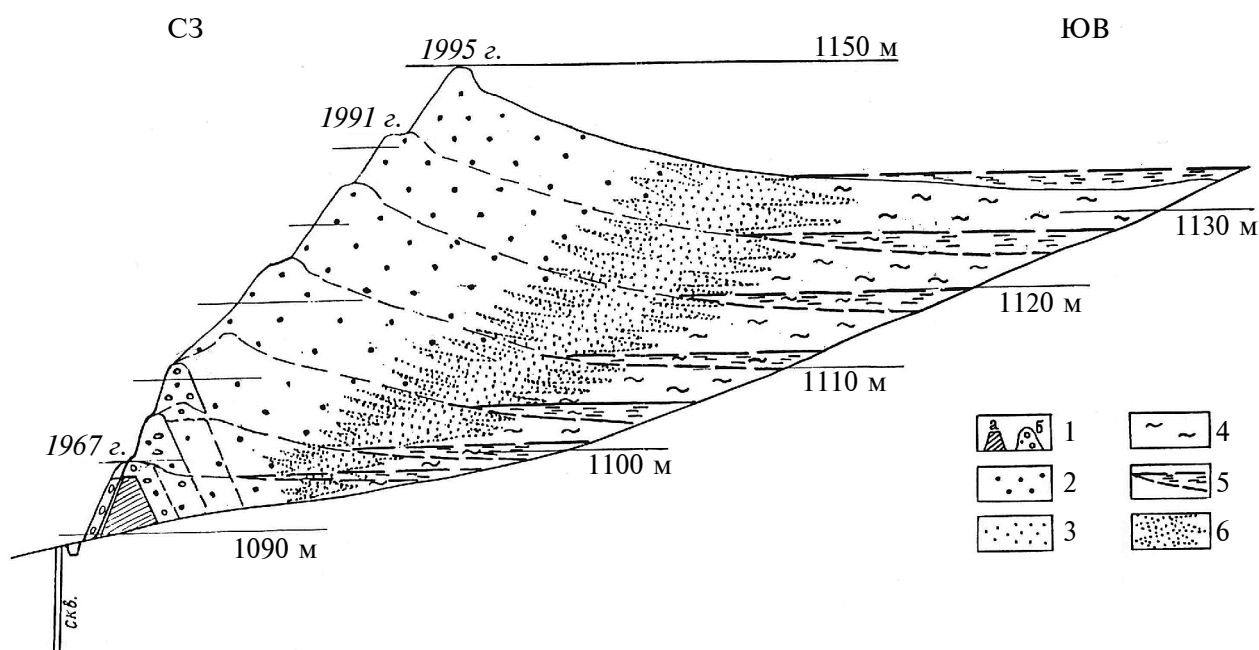


Рис. 2. Схема формирования намывного хвостохранилища. 1 – дамба (а) и ее ядро (б); 2–4 – разновидности материала хвостохранилища: 2 – крупно-, среднезернистые пески, 3 – мелко-, тонкозернистые пески, алевритистые осадки (пылеватые пески), 4 – тонкозернистые пески, илестистые осадки (илы); 5 – водоносный горизонт; 6 – граница литологических разностей.

высушивались и ситовались по фракциям (мм): 0.16; 0.16–0.32; 0.32–0.5; 0.5–1.0. Для валового анализа пробы перетирались в агатовой ступке, для изучения форм нахождения элементов образцы просеивались через сита 1 мм. Масса навески для определения валового содержания составляла 0.25 г, подвижных форм – 0.5 г.

Геохимическую подвижность элементов, способность их растворяться в поровом растворе и мигрировать в природную среду с доступом в биологические объекты оценивают экспериментально с помощью методов экстрагирования. Данные методы позволяют выделить водо- и кислоторастворимые формы (ионообменные), которые могут мигрировать в окружающую среду (почвы, воды). Извлечение подвижных форм элементов возможно осуществить с помощью методов экстрагирования элементов в статическом и динамическом режимах экстрагирования [7, 31, 32]. В данной работе использована схема 5-стадийного последовательного экстрагирования BCR (Community Bureau of Reference, Institute for Reference Materials and Measurements) в статическом режиме, в результате были выделены следующие геохимические формы:

I – ионообменная водо- и кислоторастворимая форма (концентрируются металлы, адсорбированные на поверхности глинистых частиц и легко переходящие в раствор при изменениях pH, а также карбонатные формы);

II – оксидов железа и марганца (эти поглоатели металлов нестабильны при дефиците кислорода);

III – органических веществ и сульфидов (освобождение растворимых металлов из этой формы возможно в окислительных условиях);

IV – остаточная форма.

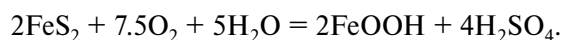
Наряду с исследованными образцами анализировался стандартный образец BCR-701 с аттестованным содержанием экстрагируемых форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn. Валовое содержание химических элементов в пробах определялось на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X; количество элемента в растворе – на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой высокого разрешения Element XR Thermo scientific Fisher (ЦКП “Геоспектр” ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненный химический состав объединенной по скважине пробы техногенных песков следующий, [%]: SiO₂ – 63.6; Al₂O₃ – 13.8; Mo – 4.74; Fe₂O₃ – 4.68; W – 4.52; Pb – 3.78; Zn – 3.76; K₂O – 3.66; Ba – 2.72; CaO – 2.63; Na₂O – 2.22; S – 2.19; MgO – 2.19; F – 1.79; Cu – 1.45; FeO – 1.27; Cs – 0.92; Ce – 0.28;

MnO – 0.21; Sb – 0.16; Cd – 0.05; Ag – 0.05. Высокое содержание оксида кремния и алюминия связано прежде всего с тем, что в минеральный состав лежалых хвостов входят кварц – SiO₂ (35%), мусковит – KAl₂(AlSi₃O₈)(OH,F)₂ (22%), плагиоклаз – (Na,Ca)AlSi₃O₈ (18%) [9, 25]. В материале хвостохранилища также выявлены пирит – FeS₂ (6%), микроклин KAlSi₃O₈ (6%), эпидот – Ca₂Al₂Fe^{III}(SiO₄)₃OH (3.5%), флюорит – CaF₂ (3%), амфибол – ленточные силикаты с содержанием Na, K, Ca, Pb (1%), гюбнерит – MnWO₄ (0.5%).

Пирит, содержащийся в отходах руд, окисляется с образованием серной кислоты:



Образование кислых дренажных растворов обуславливает низкие значения pH водной вытяжки техногенных песков, которые находятся в пределах от 3.3 до 6.8. Сравнение значений ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) элементов и их валовых содержаний (табл. 1) свидетельствует о превышении нормативов. Содержание Cu превышает его ОДК в 3.3–9.7 раз, Zn – в 4.2–10.9 раз, Pb – 5.5–25 раз.

Сравнительный анализ валового содержания элементов на разных глубинах выявил следующее (см. табл. 1). Содержание марганца и мышьяка одинаково по всему разрезу хвостохранилища. Количество железа, серы (сульфидная форма), цинка, никеля на глубине 0–20 м в 1.5–2 раза больше по сравнению с нижним слоем (20–40 м). И наоборот, содержание меди, свинца, вольфрама, молибдена больше в нижнем слое, чем в верхнем (0–20 м). В особенности это касается молибдена. Так, его количество в верхнем слое варьирует в пределах 0.07–0.17%, в нижнем слое – 0.67–0.98%.

По всей глубине скважины наблюдается разница в содержании элементов в зависимости от фракции техногенного песка (см. табл. 1). Между фракциями различной крупности в отличие от других элементов незначительно варьируют количества марганца, серы в сульфатной форме и мышьяка. При этом наблюдается следующее: независимо от глубины залегания техногенных песков содержание каждого из элементов в пылевой фракции (0.16 мм) превышает их количество в более крупных гранулометрических фракциях. Хотя доля фракции менее 0.32–0.1 мм составляет всего 19% от общей массы по данным гранулометрической характеристики лежалых песков хвостов обогащения ДВМК [9]. Основная масса техногенных песков состоит из фракций 0.5–2.0 мм классов крупности (68.7% от общей массы). Имеет место также тенденция к увеличению мелких фракций с глубиной, что вероятно обусловлено растворением крупных частиц под воздействием кислых дренажных вод, а также их механической деградацией в условиях резко континентального климата [21].

Таблица 1. Общее содержание элементов в исследуемых образцах

Глубина скважины, м	Размер фракции, мм	Fe	Mn	S*	S**	Cu	Zn	Pb	Ni	As	W	Mo
		%				мг/кг						
0–20	0.5–1	2.89	0.16	2.13	0.21	110	440	110	39	3	330	110
	0.32–0.5	3.83	0.14	2.96	0.22	100	420	260	45	2	510	150
	0.16–0.32	5.67	0.14	4.66	0.25	130	530	390	54	4	500	170
	<0.16	6.11	0.18	4.62	0.35	140	600	520	58	5	600	170
20–40	0.5–1	1.71	0.12	0.81	0.22	100	230	300	25	4	260	670
	0.32–0.5	2.43	0.11	1.20	0.25	180	240	370	21	4	290	860
	0.16–0.32	2.56	0.11	1.62	0.26	250	240	360	20	3	310	960
	<0.16	2.69	0.15	1.19	0.30	320	530	800	23	2	850	980
ПДК/ОДК		—		160/—		—/33	—/55	—/32	—/20	—/2.0	—	—

Примечание: S* – сульфидная форма, S** – сульфатная форма.

Неоднородность вещественного и количественно-го состава техногенных песков также обусловлена воздействием на них естественных процессов эрозии (дожди, снега, ветра) в период наполняемости хвостохранилища, а также миграцией химических элементов в кислой среде сульфидсодержащих отходов руд. Таким образом, происходит процесс накопления наиболее тонкодисперсных частиц, обогащенных различными элементами.

Рассмотрим содержание в образцах ионообменных форм элементов, т.е. наиболее водо- и кислоторастворимых форм, так как это актуально для кислых сульфидсодержащих отходов руд. Ионообменная форма элементов является самой подвижной и непосредственно доступной для окружающей среды обменной формой. При этом кислая среда оказывает огромное влияние на подвижность меди, цинка, железа и марганца. Содержание этих элементов увеличивается с повышением кислотности среды в отличие от молибдена. Подвижность молибдена в кислых средах понижается, в щелочных увеличивается.

Цинк, медь и свинец содержатся в больших количествах в исследованных техногенных песках и поэтому являются основными токсикантами и загрязнителями [7]. Из анализа данных диаграммы распределения ионообменных форм тяжелых металлов (рис. 3) следует зависимость содержания форм Cu, Zn и Pb от гранулометрического состава, которая рассматривалась выше. На глубине 0–20 м эта зависимость более выражена по сравнению с содержанием элементов в ионообменной форме на глубине 20–40 м. Вероятно, данный факт обусловлен тем, что с течением времени химические процессы в более нижних слоях пришли в равновесие, техногенные пески слежались и более не подвергаются различным процессам (ветровая и водная эрозия, замерзание/оттаивание и т.п.) в отличие от вышележащего слоя песков.

Количество исследуемых Cu, Zn, Pb на глубине 0–20 м в пылевой фракции (<0.16 мм) достигает 24.5, 91.4, 95.3 мг/кг соответственно, и примерно в 2–3 раза превышает содержание ионообменных форм этих элементов во фракции 0.5–1 мм: 7.6, 43.5, 40.8 мг/кг соответственно (табл. 2, 3). На глубине 20–40 м наблюдается аналогичная зависимость. Данный факт очевиден, поскольку миграция подвижных форм элементов происходит легче и быстрее с более мелких зерен, у которых площадь соприкосновения с окружающей средой больше по сравнению с крупными. Следовательно, данные элементы в большом количестве находятся в растворимой форме, несмотря на то, что техногенные пески хранились много лет, и по данным А.Н. Дьяченко [9], объем пылевой фракции от общего количества техногенных песков составляет всего 27.6%. Содержание Cu между фракциями 0.16–0.32 и 0.32–0.5 мм на обоих интервалах глубин примерно одинаково. Количество Zn и Pb в нижнем слое сопоставимо, а вот на глубине 0–20 м наблюдается повышенные

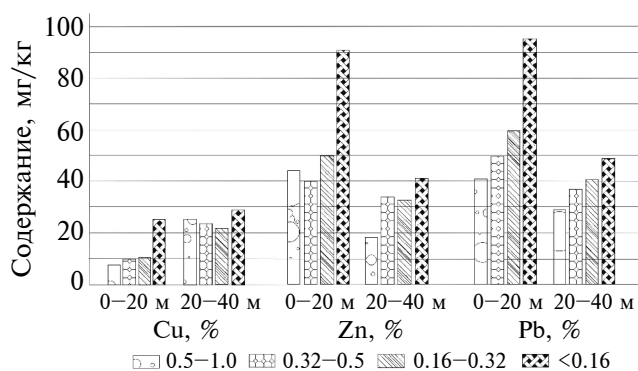


Рис. 3. Диаграмма распределения ионообменных форм Cu, Zn, Pb в техногенных песках хвостохранилища ДВМК по гранулометрическому составу.

содержания в более мелкой фракции (0.16–0.32 мм) по сравнению с фракцией 0.32–0.5 мм. Количество ионообменных форм W, As, Mo, Ni, в образцах не превышает 5 мг/кг (см. табл. 2, 3).

Таким образом, по убыванию подвижности химические элементы располагаются в ряд: Pb > Zn > Cu > W > As > Ni > Mo. Несмотря на небольшое содержание элементов в ионообменной форме (Pb – 7–19%, Zn – 6–12%, Cu – 4–15%), эти загрязнители опасны для окружающей среды. Превышение значений ПДК подвижных форм элементов выявлено по Pb до 15.8 раз, по Zn в 3.9 раза, по Cu до 2.5–9.5 раза. Никель содержится в отходах обогащения ниже предусмотренных ПДК [24]. Исследуемые техногенные пески содержат довольно высокие количества подвижных форм Fe и Mn, которые находятся в пределах 83–112 и 200–335 мг/кг соответственно. Однако эти значения не превышают ПДК.

Распределение элементов по геохимическим формам различно. Большая часть Cu, Zn, Ni, Mo, Fe сконцентрировалась в III форме, при этом содержание каждого элемента составляет, [%]:

Cu – 74–88, Zn – 70–85, Ni – 46–92, Mo – 82–94, Fe – 69–88. Данные элементы связаны с органическими веществами ввиду усвоения их микроорганизмами, которые участвуют в бактериальном превращении и являются типичными эссенциальными элементами с высокими коэффициентами биологического поглощения. В табл. 1 показано преимущественное содержание сульфидных форм элементов. Скорее всего, распределение по формам связано с образованием сульфидов, а в табл. 2 показано содержание Cu, Zn, Mo, Fe, Ni в техногенных песках по геохимическим формам (мг/кг) и максимальное содержание именно в форме III. Кроме того, высокодисперсные минеральные частицы легко сорбируют природные органические соединения, например, гумусовое вещество с образованием микроагрегатов. Тяжелые металлы оказываются включенными в пленки и сгустки, которые образуют микроагрегаты и адсорбируются на поверхности частиц твердой фазы. Однако, медь склонна к образованию растворимых форм с органическим веществом, и на минеральных частицах она скорее всего будет в форме сульфидов. Цинк, как и никель,

Таблица 2. Содержание и распределение Cu, Zn, Mo, Fe, Ni в техногенных песках по геохимическим формам (мг/кг)

Фракция, мм	Форма	Cu		Zn		Mo		Fe		Ni	
		глубина, м		глубина, м		глубина, м		глубина, м		глубина, м	
		0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40
0.5–1.0	I	7.6	15.1	43.5	18.2	0.3	0.5	230	260	0.2	0.7
	II	4.8	14.1	16.5	5.3	0.4	2.3	620	1214	2.1	5.5
	III	110	153	264	208	6.1	38.7	18405	13670	12.8	14.5
	IV	3.4	6.7	42.4	66.4	0.4	1.3	6744	4630	3.9	9.6
0.32–0.5	I	9.5	24.3	40.4	34.2	0.3	0.7	200	305	0.2	0.9
	II	4.2	9.9	11.5	7.5	0.3	3.1	640	1075	0.9	1.1
	III	126	118	521	322	8.3	150.8	36628	24074	23.5	11.3
	IV	5.9	4.0	57.9	33.7	0.5	5.1	7210	4908	4.6	3.0
0.16–0.32	I	10.7	22.1	49.7	32.9	0.5	0.4	305	335	0.7	0.8
	II	6.2	10.6	12.4	5.9	0.8	0.7	850	1132	1.4	4.9
	III	194	217	489	389	7.9	42.3	43745	29382	76.6	10.2
	IV	51.9	9.3	57.5	47.1	0.4	1.7	6046	4173	4.2	6.4
<0.16	I	24.5	28.6	91.4	41.1	0.3	0.3	245	230	0.8	1.1
	II	12.9	17.3	18.1	12.8	0.6	3.9	800	1491	1.4	1.2
	III	318	273	955	576	8.1	64.0	53687	31010	29.0	11.6
	IV	7.4	6.6	53.4	47.1	0.3	1.3	6511	5349	3.4	3.2
ПДК		3.0		23		–		–		4.0	

Примечание. Жирным шрифтом в табл. 2 и 3 обозначены наибольшие содержания элемента среди выделенных геохимических форм.

Таблица 3. Содержание и распределение Pb, W, Mn, As в техногенных песках по геохимическим формам (мг/кг)

Фракция, мм	Форма	Pb		W		Mn		As	
		глубина, м		глубина, м		глубина, м		глубина, м	
		0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40
0.5–1.0	I	40.8	29.2	3	3	112	100	2.8	3.7
	II	92.4	106	4.2	3.6	77	50	2	3.6
	III	75.2	121	298	97.6	449	359	10.1	15.3
	IV	2.4	7.4	206	108	520	364	115	115
0.32–0.5	I	50.1	32.9	3	5	96	83	2.3	4.1
	II	131	104	4.2	5.7	56	44	2.2	2.1
	III	217	165	353	133	722	481	18.1	14.4
	IV	8.3	9.2	187	115	458	388	122	108
0.16–0.32	I	60.1	40.6	1.2	1.2	104	83	4.2	2.5
	II	133	129	11.9	1.2	56	43	2.6	2.2
	III	180	257	169	232	471	459	17.8	18.8
	IV	5.2	13.8	142	72.2	391	392	116	146
<0.16	I	95.3	48.8	3	3	112	95	4.6	2.4
	II	194	180	3	3	55	65	3.8	2.2
	III	437	443	617	451	614	631	18.9	25.5
	IV	6.8	11.8	239	144	520	437	107	133
ПДК		6.0		—		—		—	

имеет меньшее сродство к органическому веществу и тоже будет в форме сульфидов. Поэтому в этом случае активная роль микроорганизмов на большой глубине в кислой среде маловероятна.

Микроорганизмы усваивают из микроэлементов марганец. Доля подвижного марганца в ионообменной форме находится в пределах 7.2–11.4% от общего содержания независимо от глубины залегания техногенных песков и их гранулометрического состава. Марганец сосредоточен в III и IV геохимических формах, также, как и вольфрам. При этом содержание вольфрама, аналогично марганцу, в форме органических веществ и сульфидов (III форма) преобладает над остаточной IV формой (см. табл. 3). Однако подвижность вольфрама в техногенных песках низкая, и его количество в ионообменной форме составляет всего 0.3–3.9%.

Низкой подвижностью также характеризуется молибден. Его количество в данной форме не превышает 0.7 мг/кг по всей глубине хвостохранилища. Основная доля молибдена связана с органическими веществами и сульфидами. При этом количество молибдена на глубине 0–20 м составляет 6.1–8.3 мг/кг (82–88%), а на глубине 20–40 м – 43–160 мг/кг (90–94%). Низкие содержания

молибдена в верхнем слое хвостохранилища вероятно обусловлены улучшением производительности аппаратов извлечения элементов из руд. Из истории развития ДВМК известно, что фабрика была запущена в работу в 1936 г. Тридцать лет спустя в 1963 г. была освоена новая технология обогащения руд с получением промпродукта. С каждым десятилетием увеличивалась производительность комбината с совершенствованием технологических процессов. Однако при добыче вольфрама возникали трудности его извлечения, связанные с нахождением металла в породе. Основными рудными минералами вольфрамо-молибденового месторождения являются молибденит (MoS_2), гюбнерит (MnWO_4), шеелит (CaWO_4) [4]. В настоящее время отмечена потеря вольфрама при его добыче из техногенных песков при их вторичной переработке [9], связанная со сложностью обогащения. Вероятно, с подобной проблемой сталкивались при извлечении вольфрама из руды и ранее. Поэтому содержание вольфрама в хвостохранилище по глубине скважины не сильно различается.

Из всех изученных элементов только свинец (см. табл. 3) имеет сравнительно равные доли по содержанию элемента между геохимическими формами: оксидов железа и марганца (форма II – от 26

до 44%) и сульфидами (форма III — от 36 до 65%). Оксиды железа и марганца являются хорошими поглотителями следовых металлов и нестабильны при условии дефицита кислорода. Поэтому форма II является переходной, и при изменении условий возможна ее трансформация в подвижную (I) или органическую формы (III).

Диаграмма распределения мышьяка по геохимическим формам совершенно отличается от диаграмм других элементов (см. табл. 3). Основное количество мышьяка находится в остаточной форме (81–88%) и всего лишь 1.5–3.4% в ионообменной. На миграцию мышьяка оказывает влияние pH окружающей среды. Техногенные пески характеризуются как сильнокислые. В кислой и слабокислой среде мышьяк отличается слабой подвижностью [20]. Разницы в распределении мышьяка по геохимическим формам в зависимости от глубины залегания техногенных песков и гранулометрического состава не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что валовые содержания Cu, Zn, Pb, Ni превышают ПДК в техногенных песках. Превышение нормативов свидетельствует о вредном воздействии отходов обогащения сульфидсодержащих руд на окружающую среду.

Из полученных данных по содержанию и распределению элементов по гранулометрическому составу в техногенных песках следует: независимо от глубины их залегания содержание каждого из элементов в пылевой фракции (<0.16 мм) превышает их количество в более крупных гранулометрических фракциях.

Распределение элементов по геохимическим формам выявило, что ионообменная форма элементов активно выщелачивается из пылевых и мелких фракций песков. Подвижности элементов способствует высокая кислотность отходов хвостохранилища сульфидсодержащих руд.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют об экологической опасности мелкой фракции хвостов обогащения сульфидсодержащих руд вследствие растворения подвижных форм загрязняющих элементов в дренажных водах и их попадания в грунтовые воды, почвы и растительные объекты.

Автор благодарен к.г.-м.н. **О.К. Смирновой** за предоставленные пробы и выражает свою признательность специалистам лаборатории инструментальных методов анализа за качественное выполнение исследований химического состава проб. 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 оборудования Центра коллективного пользования “Геоспектр” ГИН СО РАН (Улан-Удэ, Россия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов Б.Н., Еремин О.В., Филенко Р.А., Цыренов Т.Г. Оценка потенциальной опасности природно-техногенных комплексов рудных месторождений (Восточное Забайкалье, Россия) // Геосферные исследования. 2020. № 2. С. 64–75.
2. Вдовина О.К., Лаврусевич А.А., Мелентьев Г.Б. и др. Химический состав фракций обломочного материала горнопородных отвалов и хвостохранилищ как основа потенциальной геоэкологической опасности районов деятельности горнорудных предприятий // Вестник МГСУ. Сер. Безопасность строительных систем. Экологические проблемы в строительстве. Геоэкология. 2014. № 12. С. 152–161.
3. Вековищина С.А., Клейн С.В., Ханхареев С.С. и др. Оценка качества среды обитания и рисков для здоровья населения г. Закаменск — территории длительного хранения отходов Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Гигиена и санитария. 2017. № 1. Т. 96. С. 15–20.
4. Гордиенко И.В., Гороховский Д.В., Ланцева В.С., Бадмацыренова Р.А. Джидинский рудный район: строение, металлогения, геодинамика, перспективы развития // Известия Сибирского отделения секции наук о Земле РАЕН. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. 2017. № 1. Т. 40. С. 9–31.
5. Горячев А.А., Красавцева Е.А., Лащук В.В. и др. Оценка экологической опасности и возможности переработки хвостов обогащения лопаритовых руд // Экология и промышленность России. 2020. № 12. Т. 24. С. 46–51.
6. Дампилова Б.В., Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К., Федотов П.С. Динамическое экстрагирование элементов из почв техногенных ландшафтов // Геоэкология. 2021. № 3. С. 88–94.
7. Дампилова Б.В., Федотов П.С., Дженлода Р.Х. и др. Сравнительное изучение методов оценки подвижности форм элементов в загрязненных почвах и техногенных песках в условиях статического и динамического экстрагирования // Журнал аналитической химии. 2017. № 10. Т. 72. С. 944–951.
8. Дорошкевич С.Г., Смирнова О.К., Дампилова Б.В., Гайдашев В.В. Оценка состояния почв и растительности г. Закаменска (Бурятия): последствия деятельности Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Геоэкология. 2016. № 5. С. 369–383.
9. Дьяченко А.Н., Иванков С.И., Крайденко Р.И. и др. Технология обогащения лежалых хвостов вольфрамосодержащих песков // Известия высших учебных заведений. Физика. 2014. № 11. Т. 57. С. 245–248.
10. Зайцева Н.В., Май И.В., Клейн С.В. и др. Научно-методические аспекты и практический опыт формирования доказательной базы причинения вреда здоровью населения в зоне влияния отходов прошлой экономической деятельности // Гигиена и санитария. 2017. № 1. Т. 96. С. 1038–1044.
11. Иванов Д.В., Валиев В.С., Зиганшин И.И. и др. Структурная взаимосвязь гранулометрического состава, содержания органического вещества и тяжелых металлов в донных отложениях // Российский журнал прикладной экологии. 2020. № 2. С. 23–30.
12. Клейн С.В., Вековищина С.А., Балашов С.Ю., Кокоулина А.А. Пространственный анализ в задаче

- формирования доказательной базы вреда здоровью при воздействии факторов среды обитания // Здоровье населения и среда обитания – ЗНISO. 2017. № 10. С. 9–13.
13. Красавцева Е.А. Геоэкологическая оценка влияния отходов обогащения редкометалльных руд на окружающую среду (на примере ООО “Ловозерский ГОК”): автореф. дис....канд. техн. наук. М., 2022. 26 с.
 14. Красавцева Е.А., Максимова В.В., Маслобоев В.А. др. Моделирование взаимодействия тонкой фракции хвостов обогащения лопаритовых руд с почвенными водами // Экология и промышленность России. 2021. № 4. Т. 25. С. 28–33.
 15. Крупская Л.Т., Орлов А.М., Голубев Д.А. и др. Оценка экологической опасности накопленных отходов переработки минерального сырья закрытых горных предприятий в Приамурье и Приморье // Горные науки и технологии. 2020. № 3. Т. 5. С. 208–223.
 16. Куликова Е.В., Горбунова Н.С., Санеева Ю.Н. Геохимические особенности поведения ТМ в техногенных ландшафтах // Модели и технологии природообустройства (региональный аспект). 2023. № 1. С. 37–43.
 17. Павлова Л.М. Влияние разных способов отработки золоторудных месторождений на биогеохимическую подвижность химических элементов (на примере месторождений Приамурья) // Проблемы региональной экологии. 2022. № 6. С. 14–20.
 18. Панов А.В., Трапезников А.В., Коржавин А.В. и др. Тяжелые металлы и мышьяк в почвах района размещения промышленных предприятий и атомной электростанции (на примере Белоярской АЭС) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг ресурсов. 2022. Т. 333. № 7. С. 126–136.
 19. Поляк Ю.М., Шигаева Т.Д., Кудрявцева В.А., Конаков В.Г. Влияние гранулометрического состава донных отложений на подвижность и токсичность тяжелых металлов в прибрежной зоне финского залива Балтийского моря // Вода: химия и экология. 2017. № 1. С. 11–18.
 20. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Поведение мышьяка в почвах, горных породах и подземных водах. Трансформация, адсорбция / десорбция, миграция. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2011. 249 с.
 21. Радомская В.И., Павлова Л.М. Оценка степени подвижности элементов в техногенных грунтах хвостохранилища Токурской золотоизвлекательной фабрики по результатам модельных экспериментов // Разведка и охрана недр. 2019. № 6. С. 55–63.
 22. Раковская Е.Г., Рудов М.Е., Прохоров А.С. Исследование загрязнения почв тяжелыми металлами // Вестник МАНЭБ. 2020. № 1. Т. 25. С. 13–17.
 23. Рыльникова М.В., Радченко Д.Н., Цупкина М.В., Курков А.Е. Оценка воздействия техногенных образований из отходов переработки многокомпонентных руд на экосистемы горнопромышленных регионов // Известия Тульского гос. университета. Науки о Земле. 2020. № 3. С. 5–17.
 24. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. п. IV. Почва населенных мест и сельскохозяйственных угодий. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М: ЦЕНТРМАГ, 2021. 736 с.
 25. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2013. 181 с.
 26. Цыдыпов В.В., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С. и др. Влияние техногенных песков хвостохранилищ Джидинского вольфрамо-молибденового комбината на содержание мелкодисперсной и субмикронной фракции аэрозоля в атмосфере города Закаменск // Успехи современного естествознания. 2019. № 4. С. 81–86.
 27. Шартова Н.В., Энх-Амгалан С., Малхазова С.М. Здоровье населения урбанизированных территорий республики Бурятия и Монголии // География и природные ресурсы. 2019. № 5. С. 192–196.
 28. Янин Е.П. Особенности распределения химических элементов в различных гранулометрических фракциях атмосферного аэрозоля // Экологическая экспертиза. 2021. № 3. С. 104–117.
 29. Falta T., Limbeck A., Koellensperger G., Hann S. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM2.5 and PM10 samples: a model study // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2008. V. 390. P. 1149–1157.
 30. Martin R., Dowling K., Pearce D.C. et al. Size-dependent characterisation of historical gold mine wastes to examine human pathways of exposure to arsenic and other potentially toxic elements // Environ. Geochem. Health. 2016. V. 38. N 5. P. 1097–1114.
 31. Tessier A., Campbell P., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 844–851.
 32. 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. T. 291(3). P. 287–295.

HEAVY METALS AND THEIR FORMS OF OCCURRENCE IN SULFIDE-CONTAINING ORE BENEFICIATION WASTE (BURYATIA)

B. V. Dampilova^{1,*}

¹Dobretsov Geological Institute, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
ul. Sakhyanovoi 6a, Ulan-Ude, 670047 Russia

*E-mail: bdampilova@mail.ru

The extraction and beneficiation of tungsten-molybdenum ores in the Dzhida ore district (Buryatia) were carried out for several decades. Sulfide-containing production waste in the form of technogenic sands with a total volume of more than 40 million tons has been accumulated over the years of the operation of processing plants. The tailings dumps are adjacent directly to the territory of Zakamensk town. Currently,

the technogenic sand continues to pose a threat to the health of urban population and the environment. In this regard, the content of W, Mo, As, Fe, Mn, S and heavy metals (Cu, Zn, Ni, Pb) were determined in the technogenic sands. The content of Cu exceeds its permissible concentrations by 3.3–9.7 times, Zn exceeds by 4.2–10.9 times and Pb, by 5.5–25 times. The distribution of elements by grain size and along the vertical section of the tailings dump was studied. The forms of element occurrence were determined by geochemical forms. To find the elements forms, we used a five-stage sequential BCR extraction scheme in static mode. The standard sample BCR-701 was analyzed along with the studied samples. The results obtained indicate the influence of particle-size distribution on the content and mobility of elements. The ion-exchange form of elements is actively leached from dust and fine sand fractions. The mobility of elements from technogenic sands is also facilitated by high acidity of waste sulfide-containing ores. The pH of the water extract of technogenic sands is 3.3–6.8. Exceeding the maximum permissible concentrations of mobile forms of elements was revealed for Pb by up to 15.8 times, for Zn by 3.9 times, and for Cu up to 2.5–9.5 times. The nickel content in enrichment waste is lower than that required by regulatory documents. The studied technogenic sands contain fairly high amounts of Fe and Mn mobile forms, which are in the range of 83–112 mg/kg and 200–335 mg/kg, respectively. However, their values do not exceed standard quantities. Thus, the research results indicate that standards are exceeded and that ore waste has a harmful effect on the environment (Cu, Zn, Pb, Ni).

Keywords: heavy metals, forms of occurrence, migration, sulfide-containing waste, technogenic sand, particle-size distribution

REFERENCES

1. Abramov, B.N., Eremin, O.V., Filenko, R.A., Tsyrenov, T.G. [Assessment of the potential hazard of natural and technogenous complexes of ore deposits (Eastern Transbaikalia, Russia)]. *Geosfernye issledovaniya*, 2020, no. 2, pp. 64–75. (in Russian)
2. Vdovina, O.K., Lavrusevich, A.A., Melent'ev, G.B. et al. [The chemical composition of the fractions of clastic matter in mining and tailing dumps as the basis for the potential geoecological hazard of mining enterprises' operation areas]. *Vestnik MGSU, Seriya Bezopasnost stroitelnykh sistem, Ekologicheskie problemy v stroitel'stve, Geoekologiya*, 2014, no. 12, pp. 152–161. (in Russian)
3. Vekovshinina, S.A., Klein, S.V., Khankhareev, S.S., Makarova, L.V. et al. [Assessment of habitat quality and risks to the population health in Zakamensk, the territory of long-term waste storage of the Dzhidinsky tungsten-molybdenum combine]. *Gigiena i sanitariya*, 2017, no. 1, vol. 96, pp. 15–20. (in Russian)
4. Gordienko, I.V., Gorokhovskii, D.V., Lantseva, V.S., Badmatsyrenova, R.A. [Dzhidinsky ore district: structure, metallogeny, geodynamics, and development prospects]. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya seksii nauk o Zemle RAEN, Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdenii poleznykh iskopayemykh*, 2017, no. 1, vol. 40, pp. 9–31. (in Russian)
5. Goryachev, A.A., Krasavtseva, E.A., Lashchuk, V.V. et al. [Assessment of environmental hazards and the possibility of processing tailings of loparite ore beneficiation]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2020, no. 12, vol. 24, pp. 46–51. (in Russian)
6. Dampilova, B.V., Doroshkevich, S.G., Smirnova, O.K., Fedotov, P.S. [Dynamic extraction of elements from soils of technogenic landscapes]. *Geoekologiya*, 2021, no. 3, pp. 88–94. (in Russian)
7. Dampilova, B.V., Fedotov, P.S., Dzhennoda, R.Kh. et al. [Comparative study of methods for assessing the mobility of element forms in contaminated soils and technogenic sands under conditions of static and dynamic extraction]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2017, no. 10, vol. 72, pp. 944–951. (in Russian)
8. Doroshkevich, S.G., Smirnova, O.K., Dampilova, B.V., Gaidashev, V.V. [Assessment of the state of soils and vegetation in Zakamensk (Buryatia): consequences of the Dzhidinsky tungsten-molybdenum plant operation]. *Geoekologiya*, 2016, no. 5, pp. 369–383. (in Russian)
9. Dyachenko, A.N., Ivankov, S.I., Kraidenko, R.I. et al. [Technology of beneficiation of stale tailings of tungsten-containing sands]. *Izvestiya vuzov. Fizika*, 2014, vol. 57, no. 11, pp. 245–248. (in Russian)
10. Zaitseva, N.V., Mai, I.V., Klein, S.V. et al. [Scientific and methodological aspects and practical experience in the formation of evidence base for harm to public health in the zone of influence of waste from past economic activity]. *Gigiena i sanitariya*, 2017, no. 1, vol. 96, pp. 1038–1044. (in Russian)
11. Ivanov, D.V., Valiev, V.S., Ziganshin, I.I. et al. [Structural relationship of granulometric composition, organic matter content and heavy metals in bottom sediments]. *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii*, 2020, no. 2, pp. 23–30. (in Russian)
12. Klein, S.V., Vekovshinina, S.A., Balashov, S.Yu., Kokoulina, A.A. [Spatial analysis in the problem of forming evidence base of harm to health under the influence of environmental factors]. *Zdorov'e naseleniya i sreda obitaniya – ZNISO*, 2017, no. 10, pp. 9–13. (in Russian)
13. Krasavtseva, E.A. [Geoecological assessment of the impact of rare metal ore beneficiation waste on the environment (by the example of Lovozerskii GOK)]. Extended abstract of Cand. Sci. (Techn.) Diss., Moscow, 2022, 26 p. (in Russian)
14. Krasavtseva, E.A., Maksimova, V.V., Masloboev, V.A. et al. [Modeling of the interaction of fine fraction of loparite ore beneficiation tailings with soil waters]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 28–33. (in Russian)
15. Krupskaya, L.T., Orlov, A.M., Golubev, D.A. et al. [Assessment of the environmental hazard of accumulated waste from processing of mineral raw materials at closed mining enterprises in the Amur region and Primorye]. *Gornye nauki i tekhnologii*, 2020, no. 3, vol. 5, pp. 208–223. (in Russian)
16. Kulikova, E.V., Gorbunova, N.S., Saneeva, Yu.N. [Geochemical features of HM behavior in technogenic landscapes]. *Modeli i tekhnologii prirodoobustroistva (regional'nyi aspekt)*, 2023, no. 1, pp. 37–43. (in Russian)
17. Pavlova, L.M. [The influence of different methods of mining gold deposits on the biogeochemical mobility of chemical elements (by the example of deposits in the Amur region)]. *Problemy regional'noi ekologii*, 2022, no. 6, pp. 14–20. (in Russian)

18. Panov, A.V., Trapeznikov, A.V., Korzhavin, A.V. et al. [Heavy metals and arsenic in soils of the location area of industrial enterprises and nuclear power plants (on the example of the Beloyarsk NPP)]. *Izvestiya Tomskogo Polytekhnicheskogo Universiteta. Inzhiniring resursov*, 2022, no. 7, vol. 333, pp. 126–136. (in Russian)
19. Polyak, Yu.M., Shigaeva, T.D., Kudryavtseva, V.A., Konakov, V.G. [Influence of grain-size distribution of sediments on the mobility and toxicity of heavy metals in the coastal zone of the gulf of Finland]. *Voprosy ekologii*, 2017, no. 1, pp. 11–18. (in Russian)
20. Putilina, V.S., Galitskaya, I.V., Yuganova, T.I. [Behavior of arsenic in soils, rocks and groundwater. Transformation, adsorption / desorption, migration]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN, 2011. 249 p. (in Russian)
21. Radomskaya, V.I., Pavlova, L.M. [Assessment of the mobility degree of elements in technogenic soils of tailings dump at the Tokur gold extraction plant based on the results of model experiments]. *Razvedka i okhrana nedr*, 2019, no. 6, pp. 55–63. (in Russian)
22. Rakovskaya, E.G., Rudov, M.E., Prokhorov, A.S. [Study of soil pollution with heavy metals]. *Vestnik MANEB*, 2020, no. 1, vol. 25, pp. 13–17. (in Russian)
23. Ryl'nikova, M.V., Radchenko, D.N., Tsupkina, M.V., Kirkov, A.E. [Assessment of the impact of technogenic formations from the multicomponent ore processing waste on the ecosystems in mining regions]. *Izvestiya Tul'skogo gos. universiteta. Nauki o Zemle*, 2020, no. 3, pp. 5–17. (in Russian)
24. [SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans. p. IV. Soil of populated areas and agricultural lands. Maximum permissible concentrations (MPC) and approximately permissible concentrations (APC) of chemicals in the soil]. Moscow, Tsentrmag Publ., 2021, 736 p. (in Russian)
25. Smirnova, O.K., Plyusnin, A.M. [Dzhidinskii ore district (environmental issues)]. Ulan-Ude, BNTs SO RAN, 2013, 181 p. (in Russian)
26. Tsydypov, V.V., Zhamsueva, G.S., Zayakhanov, A.S. et al. [The influence of technogenic sands from the tailings of the Dzhidinskii tungsten-molybdenum plant on the content of fine and submicron aerosol fractions in the atmosphere of the city of Zakamensk]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2019, no. 4, pp. 81–86. (in Russian)
27. Shartova, N.V., Enkh-Amgalan, S., Malkhazova, S.M. [Population health in urbanized territories of the Republic of Buryatia and Mongolia]. *Geografiya i prirodnye resursy*, 2019, no. 5, pp. 192–196. (in Russian)
28. Yanin, E.P. [Features of the distribution of chemical elements in various granulometric fractions of atmospheric aerosol]. *Ekologicheskaya ekspertiza*, 2021, no. 3, pp. 104–117. (in Russian)
29. Falta, T., Limbeck, A., Koellensperger, G., Hann, S. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM_{2.5} and PM₁₀ samples: a model study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, vol. 390, pp. 1149–1157.
30. Martin, R., Dowling, K., Pearce, D.C. et al. Size-dependent characterisation of historical gold mine wastes to examine human pathways of exposure to arsenic and other potentially toxic elements. *Environ Geochem Health*, 2016, no. 5, vol. 38, pp. 1097–1114.
31. Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, vol. 51, pp. 844–851.
32. Whalley, C., Granvol, 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, vol. 61, pp. 2211–2221.