

УДК 550.4

ЛІТОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДОННИХ ВІДКЛАДІВ, ЩО ЗАЗНАЮТЬ ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ

Войтюк Ю. Ю., Кураєва І. В.

*(Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна)*

Філатов В. Ф.

(УкрНДМІ НАН України, м. Донецьк, Україна)

Кармазиненко С. П.

(Інститут географії НАН України, м. Київ, Україна)

Матвієнко О. В.

*(Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М. П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна)*

В статье представлены результаты исследования литолого-геохимических особенностей донных отложений рек Кальмиус и Кальчик, а также прибрежной части Азовского моря, подверженных влиянию предприятий черной металлургии г. Мариуполя. Выделены техногенные геохимические ассоциации тяжелых металлов и определены формы их нахождения в донных отложениях.

The results of research into lithologic-geochemical features of bottom sediments of Kalmius River and Kalchik River as well as coastal part of the Azov Sea affected by the impact of Mariupol ironworks are given. Technogenic geochemical associations of heavy metals are identified and forms of their presence in bottom sediments are defined.

Актуальність теми. На сьогоднішній день донні відклади України є забрудненими різними хімічними речовинами. З низки численних забруднювачів перевагу складають важкі метали, тех-

ногенне накопичення яких в навколишньому середовищі йде високими темпами.

Донні відклади є депонуючим середовищем для поллютантів, тому їх катастрофічний стан у зв'язку з накопиченням шкідливих речовин вимагає невідкладних науково-обгрунтованих заходів, спрямованих на поліпшення їх екологічного стану.

В даний час в багатьох регіонах України техногенне забруднення донних відкладів досягло такого рівня, що представляє серйозну небезпеку для людини. Особливо сильний їх вплив на території, що примикають до великих промислових підприємств. До таких відноситься територія міста Маріуполя Донецької області, де найбільшими забруднювачами оточуючого середовища є два великих підприємства чорної металургії – ПАТ «Маріупольський металургійний комбінат імені Ілліча» (працює з 1897 року), і ПАТ «Металургійний комбінат «Азовсталь» (працює з 1933 року. Їх багаторічна діяльність призводить до зміни літолого-геохімічних особливостей донних відкладів, які акумулюють різні скиди та викиди цих підприємств.

Попередні дослідження авторів по оцінці еколого-геохімічного стану об'єктів довкілля (грунтів, ґрунтової мікробіоти та рослинності) м. Маріуполя [1, 2] дозволили зробити висновки про несприятливі умови проживання місцевого населення. На території міста виявлено райони з максимальним поліелементним забрудненням ґрунтів, визначено техногенні геохімічні асоціації забруднення ґрунтів під впливом підприємств чорної металургії, визначено форми знаходження важких металів у ґрунтах та геохімічні бар'єри їх концентрації.

Значна кількість важких металів сорбується донними відкладами, тому вони можуть розглядатися як індикатор забруднення навколишнього природного середовища, у тому числі якості вод. Що і визначає актуальність проведення даного дослідження.

Місто Маріуполь є унікальним для вивчення літолого-геохімічних особливостей донних відкладів під впливом техногенезу, тому що в даному випадку є можливість дослідження як річкових (р. Кальміус, р. Кальчик), так і прибережної частини морських донних відкладів (Азовське море).

Мета роботи – встановлення літолого-геохімічних особливостей донних відкладів р. Кальміус, р. Кальчик та прибережної частини Азовського моря (м. Маріуполь).

Методи досліджень що використовувались. Опробування донних відкладів проведено відповідно до вимог ГОСТ 17.1.5.01-80, ГОСТ Р 51592-2000 [3, 4]. Загалом у м. Маріуполь відібрано 135 проб поверхневого шару донних відкладів, в тому числі 63 проби з р. Кальміус, 36 проб з р. Кальчик та 36 проб з прибережної частини Азовського моря.

Гранулометричний склад донних відкладів визначено відповідно до вимог ДСТУ БВ.2.1-19:2009. Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-2 та автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М, на мідному випромінюванні ($\text{CuK}_\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$).

Концентрації хімічних елементів у пробах визначено за допомогою атомно-емісійного спектрального методу на СТЕ-1 спектрографі великої дисперсії (4,7 А0/мм) [5].

Вивчення форм знаходження важких металів у донних відкладах виконано методом послідовних витяжок [6]. Концентрації ВМ у витяжках визначено методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі КАС-115.

Еколого-геохімічну оцінку за сумарним показником забруднення здійснено за методикою Ю. Ю. Саєта [7].

Результати досліджень.

Проведено літологічні дослідження донних відкладів р. Кальміус, р. Кальчик та прибережної частини Азовського моря. Гранулометричний аналіз донних відкладів показав, що вони представлені алювіальними і алювіально-делювіанними відкладами.

Дослідження мінерального складу донних відкладів р. Кальміус, р. Кальчик показало, що у складі важкої фракції найпоширенішими мінералами є гематит, магнетит, ільменіт, гранати, лейкоксен, рутил. В легкій фракції переважають кварц, польові шпати і слюди (мусковіт), міститься до 40 % рослинних решток, а також присутні уламки шлаків. Особливу увагу приділено дослідженню глинистих мінералів, оскільки вони є сорбентами важких металів і уповільнюють їх міграцію у водне середовище.

Глиниста фракція досліджених донних відкладів представлена переважно гідрослюдою, монтморилонітом, хлоритом.

У складі важкої фракції прибережної частини Азовського моря найбільш поширені амфіболи, циркон, гранат, рутил, ільменіт, лейкоксен. Легка фракція представлена переважно кварцом, польовими шпатами, кальцитом, трапляються уламки морської фауни та шлаків. Глиниста фракція донних відкладів – гідрослюдою, монтморилонітом, каолінітом, кварцом.

Дослідження хімічного складу донних відкладів (табл. 1) показало, що донні відклади р. Кальміус характеризуються підвищеною часткою оксидів Fe, Mn, Mg, Ca у порівнянні з фоновим вмістом [8, 9]. Вміст органічної речовини змінюється від 7,8 % до 11,3 % для річкових донних відкладів, а для донних відкладів при береговій зоні Азовського моря – 3,5–5,2 %.

Таблиця 1
Хімічний склад донних відкладів, %

Вміст оксидів	р. Кальміус	р. Кальчик	Азовське море
SiO ₂	39,18	69,98	85,85
TiO ₂	0,44	0,08	0,15
Al ₂ O ₃	8,63	7,49	3,43
Fe _{заг}	11,66	5,77	1,01
MnO	1,86	0,25	0,01
MgO	3,82	0,85	0,38
CaO	10,08	4,62	2,77
Na ₂ O	0,88	2,1	1,17
K ₂ O	1,06	0,76	0,8
P ₂ O ₅	<0,01	<0,12	<0,01
H ₂ O ⁻	3,38	1,3	0,38
S _{заг}	1,01	0,25	0,1
Сума	99,63	99,67	99,83
<i>Втрата при прокалюванні</i>	<i>18,13</i>	<i>6,22</i>	<i>3,83</i>

Визначено вміст важких металів у донних відкладах р. Кальміус, р. Кальчик і прибережної частини Азовського моря на техногенних та фонових ділянках (табл. 2). Встановлено, що для низки елементів характерне перевищення їх вмісту у донних відкладах над фоновими значеннями, що зумовлено, найвірогідніше, їх техногенним походженням. Розраховано коефіцієнти концентрації важких металів у донних відкладах та виділено їх техногенні геохімічні асоціації: $Mn_{7,7} > Zn_{7,5} > V_6 > Cr_{5,6} > Cu_{4,5}$ (р. Кальміус), $Pb_{10} > Cr_{8,3} > Mn_{4,8} > Cu_{4,5} > Zn_4$ (р. Кальчик), $Pb_{11,3} > Zn_{5,5} > Mo_4 > V_{3,8} > Cu_{3,1}$ (Азовське море).

Таблиця 2

Валовий вміст важких металів у донних відкладах м. Маріуполя, мг/кг

ЕЛЕМЕНТ	р. Кальміус			р. Кальчик			Фонове значення	Азовське море			Фонове значення
	Min	Max	Med	Min	Max	Med		Min	Max	Med	
Mn	400	10000	3850	1000	4000	2375	500	300	2000	1050	500
Ni	40	200	83	30	80	68	20	2	70	32	20
Co	5	20	10	4	8	6	10	2	30	10	5
V	70	250	120	60	80	70	20	10	200	75	20
Cr	80	1000	280	100	1000	413	50	10	700	238	100
Mo	1	10	4	2	4	3	2	3	20	8	2
Cu	30	200	67	50	80	68	15	6	100	46	15
Pb	30	100	67	100	300	200	20	30	300	170	15
Zn	100	2000	525	100	300	280	70	100	500	275	50
Sn	2	40	8	4	8	6	2	2	10	6	2

Примітка. *Min* – мінімальне значення, *Max* – максимальне, *Med* – середнє.

Сумарний показник забруднення донних відкладів р. Кальміус змінюється від 14 до 115, при середньому значенні 42. Для донних відкладів р. Кальчик сумарний показник забруднення становить 44–79, при середньому значенні 56. Для морських донних відкладів сумарний показник забруднення змінюється від 3 до 76, при середньому значенні 37. За середнім значенням сумар-

ного показника рівень забруднення донних відкладів досліджених об'єктів оцінено як сильний. Забруднення донних відкладів р. Кальміус у деяких точках досягає дуже сильного рівня.

Для задач сучасної геохімії вивчення лише валового вмісту важких металів є недостатнім. Подібні дослідження можуть відображати лише спрямованість процесів, наприклад, міграції (винесення чи накопичення речовини). Робити висновки про можливі механізми трансформації техногенних форм важких металів у донних відкладах і про їх подальшу долю в даному випадку складно. Наявність різних форм знаходження важких металів, які відрізняються як по рухомості та біологічній доступності, так і по механізмам їх закріплення компонентами донних відкладів, передбачає їх більш детальне вивчення [6, 7].

За допомогою неселективних екстрагентів визначено іонообмінну (ацетатно-амонійний буфер (рН 4,8)), резервну (1 н НСl) та фіксовану форми знаходження ВМ (визначалася з розрахунку, залишок після всіх екстракцій).

Досліджено розподіл форм знаходження важких металів у річкових та морських донних відкладах зон впливу підприємств чорної металургії (рис. 1).

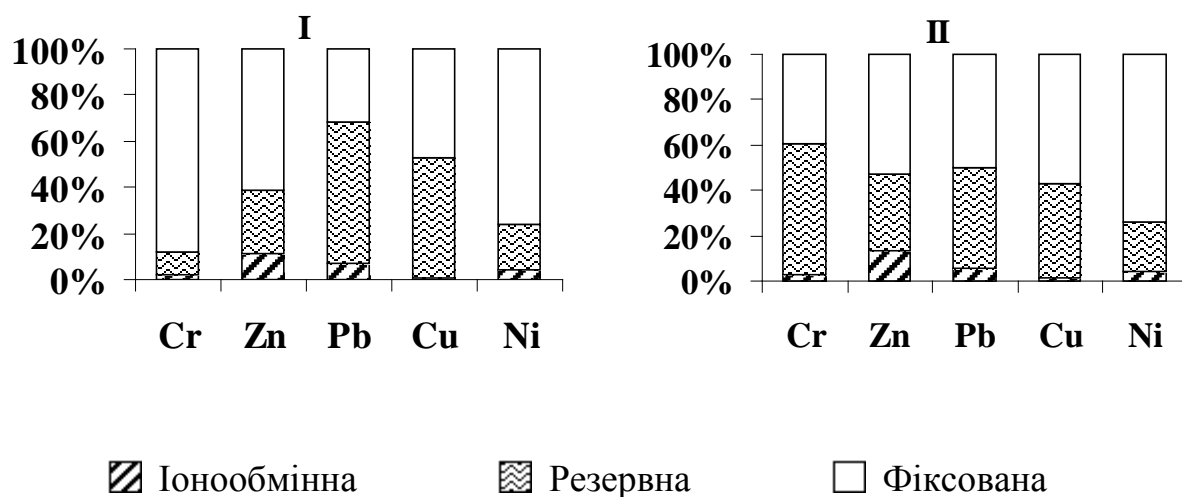


Рис. 1. Форми знаходження важких металів у річкових (I) та морських донних (II) відкладах на території санітарно-захисної зони підприємств чорної металургії м. Маріуполя

Встановлено, що частка важких металів у іонообмінній формі у донних відкладах поблизу підприємств чорної металургії зменшується в ряду (%): у річкових відкладах – Zn (11,4) > Pb (7) > Ni (4) > Cr (1,8) > Cu (0,9); у морських відкладах – Zn (13,7) > Pb (5,7) > Ni (4,4) > Cr (3) > Cu (1,2).

Еколого-геохімічна небезпека забруднення донних відкладів, що оцінена по вмісту іонообмінних форм важких металів [8, 9, 10], відповідає напруженій екологічній ситуації.

Частка важких металів у резервній формі у донних відкладах зменшується в ряду (%): у річкових відкладах – Pb (61) > Cu (53) > Zn (27,5) > Ni (20) > Cr (10,3); у морських відкладах – Cr (57,6) > Pb (44,3) > Cu (41,7) > Zn (33,3) > Ni (21,5).

Частка важких металів у фіксованій формі у донних відкладах зменшується в ряду: річкові відклади – Cr (87,9) > Ni (76) > Zn (61) > Cu (47,7) > Pb (31,7); морські відклади – Ni (74) > Cu (57) > Zn (52,9) > Pb (50) > Cr (39,4).

За допомогою селективних екстрагентів [6] виділено форми знаходження важких металів у донних відкладах р. Кальміус у зоні впливу підприємств чорної металургії м. Маріуполя (рис. 2).

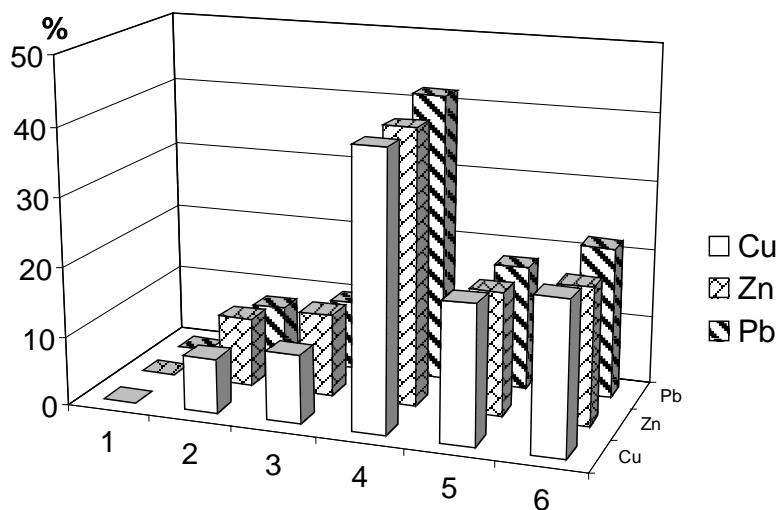


Рис. 2. Форми знаходження важких металів у донних відкладах р. Кальміус. 1 – водорозчинна, 2 – обмінна, 3 – зв'язана з карбонатами, 4 – зв'язана з оксидами Mn та Fe, 5 – зв'язана з органічною речовиною, 6 – важкорозчинна

Основною формою знаходження важких металів у донних відкладах р. Кальміус є форма сполук з оксидами Mn та Fe. Частина цієї форми становить – 40–42 %. Значна частка форм важких металів зв'язаних з органічними речовинами донних відкладів – 18–20 %. У досліджених донних відкладах 20–22 % важких металів знаходиться у складі геохімічно інертних літогенних форм.

Висновки. За геохімічними критеріями (коефіцієнт концентрації, сумарний показник забруднення) встановлено, що усі досліджені об'єкти характеризуються сильним рівнем забруднення.

Техногенне забруднення донних відкладів м. Маріуполя призвело до порушення співвідношення форм знаходження важких металів. В досліджених донних відкладах підвищується вміст іонообмінних форм важких металів у порівнянні з донними відкладами фонових ділянок, що сприяє їх міграції у водне середовище.

Результати досліджень визначають необхідність розробки науково обґрунтованої системи заходів по поліпшенню екологічної ситуації.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Войтюк Ю. Ю. Вплив діяльності підприємств чорної металургії на вміст і форми знаходження важких металів у об'єктах навколишнього середовища / Ю. Ю. Войтюк, І. В. Кураєва, А. І. Самчук, В. Й. Манічев // Мінералогічний журнал. — К., 2011. — № 3. — С. 77—83.
2. Кураєва І. В. Оцінка впливу діяльності підприємств чорної металургії на оточуюче середовище за геохімічними показниками (на прикладі м. Маріуполя) / Кураєва І. В., Войтюк Ю. Ю., Манічев В. Й. // Еколого-геохімічні дослідження об'єктів довкілля України. — К. : «Альфа Реклама», 2012. — Розд. 3.2. — С. 104—119.
3. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений для анализа на загрязненность : ГОСТ 17.1.5.01–80. — [действующий от 1982–01–01]. — М. : Госстандарт СССР, 1980. — 5 с.

4. Вода. Общие требования к отбору проб: Государственный стандарт РФ ГОСТ Р 51592-2000 (принят и введен в действие постановлением Госстандарта РФ от 21 апреля 2000 г. N 117-ст.). [Дата введения 1 июля 2001 г.] — М. : Изд-во Госстандарт, 2000. — 12 с.
5. Русанов А. К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов / Русанов А. К. — М. : Недра, 1971. — 360 с.
6. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / [Самчук А. И. и др.]. // Минералогический журнал. — К., 1998. — № 2. — С. 48—59.
7. Геохимия окружающей среды / [Саєт Ю. Е. и др.]. — М. : Недра, 1990. — 325 с.
8. Митропольський О. Ю., Насєдкін Є. І., Осокіна Н. П. Екогеохімія Чорного моря. — К., 2006. — 279 с.
9. Техногенно-екологічна безпека біогеосистеми Бугського лимана в умовах забруднення важкими металами / [Долин В. В., Смирнов В. Н., Ищук А. А., Орлов А. А.]. — Киев-Николаев: РАЛ-поліграфія, 2011. — 200 с.
10. Андросова Н. К. Геолого-екологічні дослідження і картографування (Геоекологічне картографування) : учебное пособие / Андросова Н. К. — М. : Издательство Российского университета дружбы народов, 2000. — 98 с.