

УДК 574+551.43

ГЕОЕКОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРИТОРІЙ ЗОН ВПЛИВУ ПІДПРИЄМСТВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Войтюк Ю. Ю., Кураєва І. В.

(ІГМіР ім. М.П. Семененка НАНУ, м. Київ, Україна)

Філатов В. Ф.

(УкрНДМІ НАНУ, м. Донецьк, Україна)

Кармазиненко С. П.

(Інститут географії НАНУ, м. Київ, Україна)

В статье приведены результаты исследования геохимического распределения и форм нахождения тяжелых металлов в почвах зоны влияния Алчевского металлургического комбината.

The article presents the results of the study of the geochemical distribution and forms of heavy metals in the soils of the zone of influence of Alchevsk iron and steel works.

В останні десятиліття техногенна діяльність людства стала провідним по значності фактором, що негативно впливає на екологічний стан ґрунтів. Інтенсивне промислове використання природних ресурсів призвело до суттєвих змін геохімічних процесів більшості хімічних елементів, і форм їх знаходження. В першу чергу це стосується важких металів (ВМ), що як особлива група елементів виділяються через токсичну дію на живі організми. По-трапляючи в ґрунти, що є надзвичайно динамічними і чутливими біокосними системами, ВМ взаємодіють з ними, зазнають змін і акумулюються досягаючи небезпечних для життєдіяльності людини концентрацій.

Вивчення геохімії важких металів та форм їх знаходження у ґрунтах техногенно навантажених зон набуває важливого наукового та прикладного значення, оскільки дозволяє встановити на

цій підставі закономірності геохімічної поведінки важких металів у ґрунтах. А це в свою чергу сприятиме ефективному моніторингу їх екологічного стану і прийняттю, у разі перевищення допустимих концентрацій ВМ, необхідних заходів щодо запобігання екологічної катастрофи.

Дослідженню питань геохімії ВМ у ґрунтах присвячені роботи Жовинського Е. Я., Кураєвої І. В. [1], Самчука А. І., Бондаренка Г. Н., Доліна В. В., Міцкевича Б. Ф. [2]. Вплив промислових підприємств на геохімічні середовища і форми знаходження ВМ у ґрунтах вивчали Глазовська М. А. [3], Перельман О. І. [4], Саєт Ю. Е. [5], Гармаш Г. А. [6], Baron S. [7], Kabata-Pendias A. [8] та ін.

Авторами встановлені деякі закономірності розподілу важких металів у ґрунтах промислових територій. Проте для територій, які знаходяться в зоні впливу підприємств чорної металургії України, що дає мільйони тон відходів, залишаються невиділеними техногенні асоціації ВМ і мало досліджені форми знаходження ВМ у ґрунтах цих територій.

Мета роботи – визначення розподілу і форм знаходження важких металів у ґрунтах, які знаходяться у зоні впливу комбінату чорної металургії, оцінка ступеню техногенності важких металів, виявлення асоціацій техногенних важких металів.

Об'єкти досліджень – ґрунти, що знаходяться під впливом викидів Алчевського комбінату чорної металургії (АМК), Луганська область, а також зразки пилу, що утворюється при здійсненні промислових технологічних процесів, переноситься повітрям і є основним джерелом надходження важких металів у ґрунти.

Методика досліджень

Для визначення валового вмісту важких металів у зразках використовувались атомно-абсорбційний і спектральний методи досліджень. Хімічний аналіз ґрунтів був зроблений по методиці Арінушкіної Є. В. [9].

Для дослідження форм знаходження важких металів в ґрунтах використовувався метод постадійних витяжок, розроблений Кузнецовим В. А. [10] і доповнений Самчуком А. І. [8]

Ступінь техногенності важких металів визначали профільним методом [5, 11].

Відбір проб ґрунтів здійснювався відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84. Пилові випадіння відбиралися з поверхні ґрунту продовж вектору «рози вітрів».

Опробування ґрунтів виконувалось розрізами на глибину до 1,0 м по генетичним горизонтам з інтервалом 0,1 м, орієнтованими у напрямку простягання передбачуваної техногенної аномалії.

Результати та обговорення.

Територія дослідження згідно фізико-географічного районування знаходиться в межах Лугансько-Суходільського району Донецької височинної області Донецького краю північно-степової підзони степової зони.

Для оцінки впливу викидів АМК на навколишнє середовище і безпосередньо ґрунти нами було закладено три вертикальні розрізи сучасних ґрунтових відкладів у межах зони техногенного впливу меткомбінату (рис. 1).

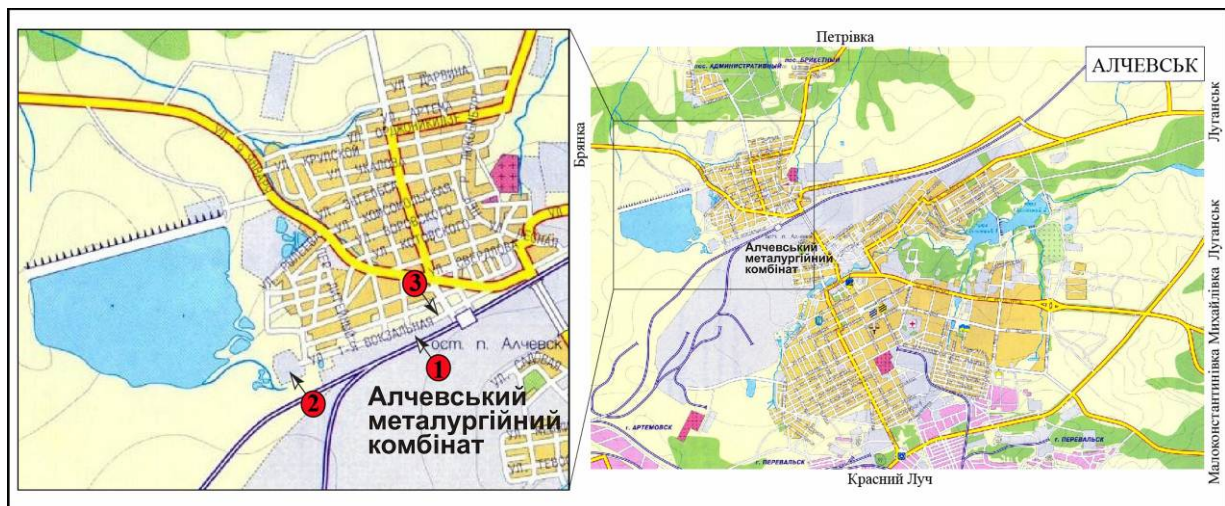


Рис. 1. Схема розміщення ґрунтових розрізів:

① – № 1, ② – № 2, ③ – № 3

Дослідження ґрунтових відкладів першого і другого розрізів (рис. 2, 3) виявили їх характерні морфологічні ознаки, а саме: темно-сірий колір профілю, грудкувата структура, поступовий перехід між генетичними горизонтами (Н/к, Н_{рк}, Ph(k), Р). Встановлено, що матеріал реагує з 10 % розчином соляної кислоти.

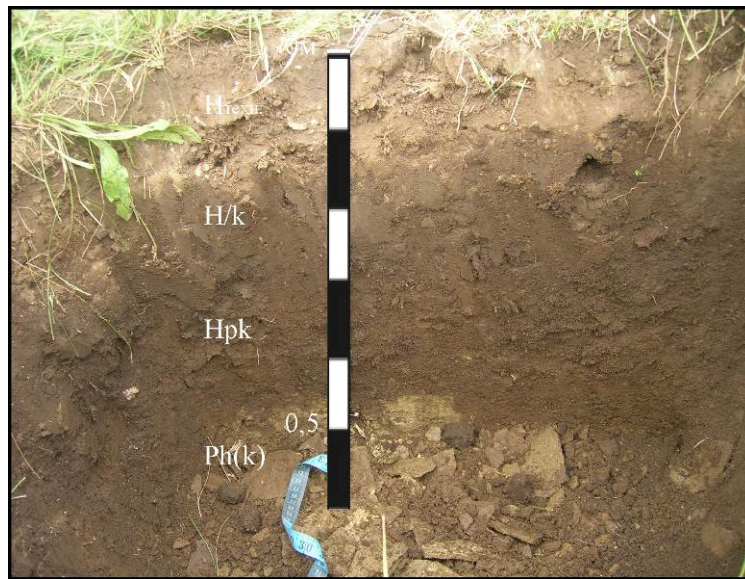


Рис. 2. Будова профілю ґрунту (розріз № 1)

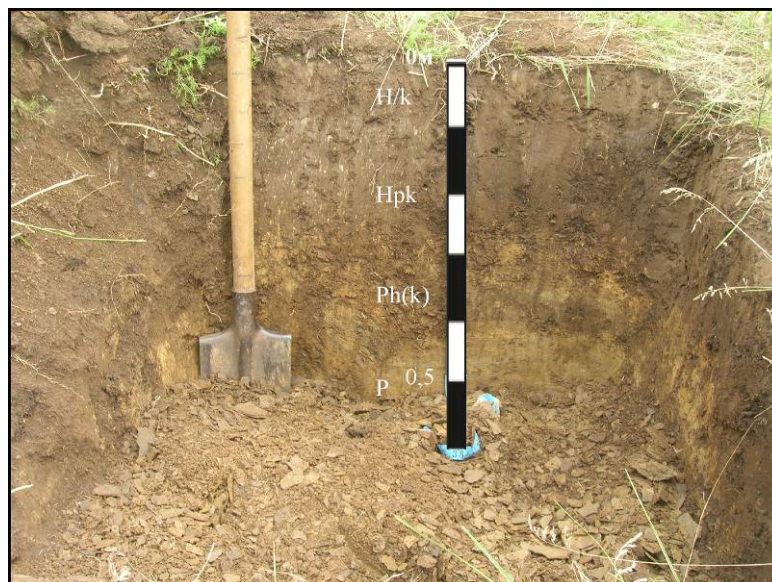


Рис. 3. Будова профілю ґрунту (розріз № 2)

Вони є найбільш подібним до чорноземів малопотужних (0,5 м), що залягають на елювії щільних безкарбонатних порід алевролітистих сланців палеогенового часу. Внаслідок забрудненості викидами металургійного комбінату у ґрунтах відсутні, або слабо проявляються такі морфо- і мікроморфологічні ознаки, як наявність кротовин, складних мікроагрегатів, пор та ін., що характерні для чорноземоподібних ґрунтів.

Відклади третього розрізу (рис. 4) представляють собою сформовані внаслідок діяльності людини (будівництво дороги, прокладання трубопроводу, або тощо) антропогенні утворення, а саме природний механічно перемішаний чорноземоподібний ґрунт, що залягає на безкарбонатних сланцях.

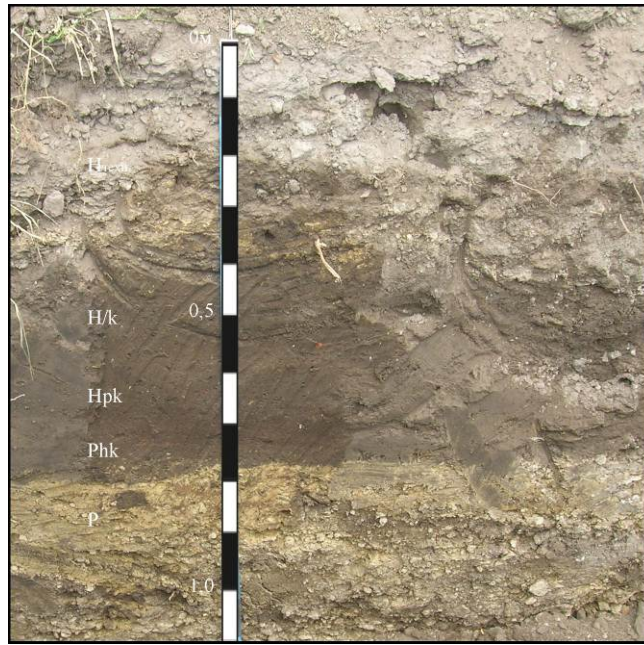


Рис. 4. Будова профілю сучасного техногенного ґрунту (розріз № 3)

У мінеральному складі глинистої фракції досліджених ґрунтів наявні гідрослюди – 30-80 %, каолініти - 5-20 %, монтморилоніт - 5-50 %, хлорит - 5-15 %. Легка фракція складена переважно кварцем та польовим шпатом. Є мусковіт, гідрослюда, глауконіт, опал та глинисті частинки. Більш різноманітним є склад важкої фракції ґрунтів, хоча кількість її не перевищує 1 %. Загалом ґрунти характеризуються лужною реакцією середовища (рН 7,2 – 8,0) із ємністю катіонного обміну 31,5 – 56,7 мг-екв на 100 г ґрунту та середнім вмістом гумусу 2 – 7 %. Визначений вміст важких металів у пробах пилових випадінь і зразках ґрунтів відібраних з розрізів 1 – 3 наведено у таблиці 1.

Рівень забрудненості ґрунтів важкими металами у досліджуваній зоні оцінювався відносно регіональних фонових концентрацій ВМ, визначених для ґрунтів відділення Луганського природ-

ного заповідника «Стрілецький степ» [12]. Територія даного відділення знаходиться на відстані близько 180 км від АМК і не зазнає впливу комбінату.

Таблиця 1

Вміст важких металів, мг/кг

Гори-зонт	Глибина, см	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn
		Фонові значення для ґрунтів:									
		322	23	8	90	80	2	21	13	55	3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Розріз № 1											
Пилові випадіння:		4000	50	7	100	200	4	70	100	600	15
Н/к	0-5	4000	50	6	150	100	4	60	80	600	10
	5-10	4000	50	5	200	100	3	60	60	500	10
Нрк	10-20	1500	40	5	150	60	5	40	20	200	4
	20-30	1000	60	6	150	80	10	50	30	200	6
Ph(k)	30-40	1500	40	5	100	50	20	30	20	200	6
P	40-50	2000	50	5	100	50	8	30	20	200	5
Розріз № 2											
Пилові випадіння:		2000	60	6	80	100	4	40	200	600	20
Н _{техн.}	0-5	2000	50	4	200	100	2	40	60	600	20
	5-10	2000	80	5	200	100	2	40	40	200	8
Н/к	10-20	2000	50	4	100	80	5	50	20	200	8
	20-30	3000	80	5	100	100	4	40	30	100	5
Нрк	30-40	1500	100	6	100	100	2	50	20	100	5
	40-50	300	100	5	100	100	3	10	20	100	4
Ph(k)	50-60	1000	100	5	100	100	2	10	20	100	4

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Розріз № 3											
Пилові випадіння:		4000	30	5	60	300	2	200	60	500	8
Н _{техн.}	0-10	5000	30	4	100	200	3	80	60	200	6
	30-40	2500	40	3	100	40	5	60	40	100	8
Н/к	40-60	3000	50	5	100	50	5	300	50	200	8
Нрк	60-70	6000	60	5	100	40	6	200	200	200	10
Phk	70-80	1000	50	5	100	60	3	40	30	100	5
P	80-110	2000	100	8	150	60	10	40	20	100	5

Встановлені максимальні значення коефіцієнтів концентрації важких металів відносно фонового вмісту склали у ґрунтах: Zn – 10,9; Sn - 6,6; Pb – 6,2; Cu – 3,8; Ni – 3,5; Cr – 2,5.

Всі перелічені елементи, крім Sn, відносяться до першого і другого класу небезпеки згідно ГОСТ 17.4.1.02-83.

Основна кількість важких металів (більше 95 %) від підприємств чорної металургії викидається в атмосферу у складі пилогазової суміші і осідає на поверхні ґрунтів у вигляді техногенного пилу [6]. Поверхневі горизонти ґрунтів поблизу АМК сильно забруднені пиловими випадіннями сполук цинку, свинцю, олова (рис. 5).

Середній вміст цих елементів у пилових випадіннях: Zn – 600, Pb – 200, Sn – 20 мг/кг. У складі пилогазових викидів домінують діоксиди кремнію, кальцію, алюмінію і магнію [13]. Крім того, в результаті постійного надходження карбонатів кальцію і магнію спостерігається збільшення рН ґрунту.

Важливим є питання про шлях надходження важких металів з техногенного пилу у ґрунти. Для рішення цього завдання нами була розрахована техногенність [5, 11] виявлених у складі ґрунтів елементів ВМ. Результати розрахунку представлені в таблиці 2.

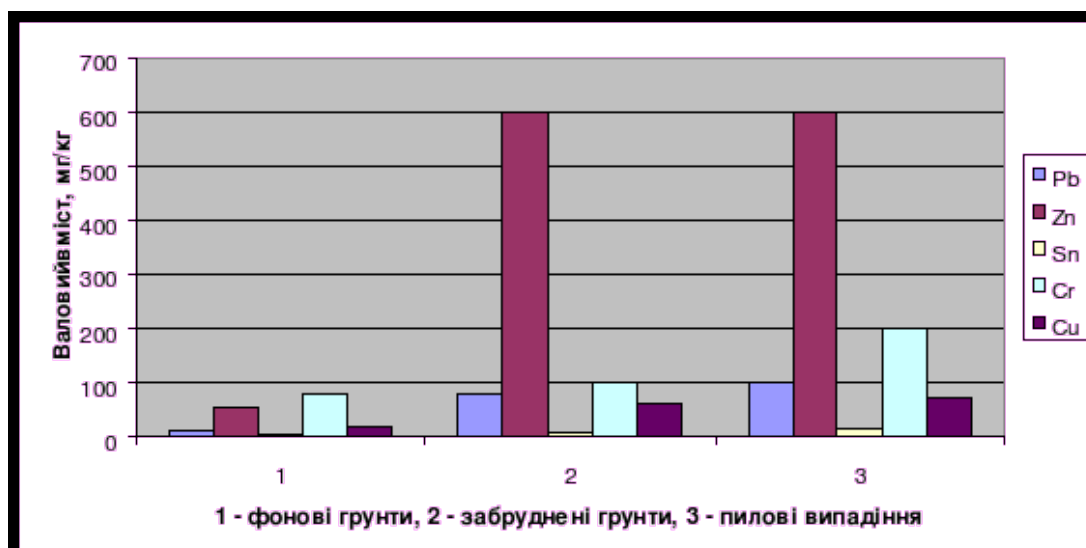


Рис. 5. Вміст важких металів у ґрунтах і пилових випадіннях (розріз № 1)

Таблиця 2
 Техногенність важких металів у ґрунті, %

Розріз	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn
№1	н	н	н	н	58,3	н	58,3	79,2	72,2	58,3
№2	н	н	н	н	н	н	79,1	72,2	86,1	83,3
№3	н	н	н	н	75	н	58,3	72,2	58,3	н

*) н – низька (недостовірна) техногенність елемента.

Висока техногенність встановлена: для Zn – 86,1 % і Sn – 83,3 % у розрізі № 2; Pb – 79,2 і Cu – 79,1 % у розрізах № 1 і № 2 відповідно; Cr – 75 % у розрізі № 3. Це найбільш техногенні метали в ґрунтах, що перебувають під впливом АМК.

В роботах Перельмана О. І. [4] зазначається, що промислово розвинуті міста мають свою техногеохімічну спеціалізацію. У ґрунтах великих міст накопичуються техногенні ВМ, що утворюють ряд:



З наших усереднених даних слідує, що в місті Алчевськ в зоні впливу АМК домінує свинцево-цинкове забруднення ґрун-

тів. Середні значення техногенності елементів в ґрунтах поблизу комбінату утворюють ряд:

$$Pb > Zn > Sn > Cr > Cu.$$

При забрудненні ґрунтів змінюється не тільки валовий вміст важких металів, але і їх рухомість, і форми знаходження. Вивчення форм знаходження ВМ у ґрунтах дозволяє оцінити їх міграційну здатність і роль компонентів ґрунту у сорбції, чи міграції ВМ. Встановлені форми знаходження ВМ у ґрунтах наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Форми знаходження важких металів в ґрунтах

Елемент	Форма знаходження (%)					
	I	II	III	IV	V	VI
Pb	$\frac{3,5}{1,5}$	$\frac{5,7}{1,7}$	$\frac{8,9}{2,1}$	$\frac{20}{34}$	$\frac{40}{19}$	$\frac{22}{41}$
Zn	$\frac{1,9}{2,0}$	$\frac{19}{7,7}$	$\frac{5,1}{2,9}$	$\frac{20}{32}$	$\frac{34}{12}$	$\frac{20}{46}$
Sn	$\frac{15}{0,3}$	$\frac{26}{18}$	$\frac{4,2}{1,7}$	$\frac{10}{14}$	$\frac{34}{15,1}$	$\frac{10}{51}$
Cr	$\frac{2,9}{0,2}$	$\frac{18}{11}$	$\frac{8,5}{5,8}$	$\frac{11}{9,3}$	$\frac{29}{31}$	$\frac{30}{41}$
Cu	$\frac{10}{1,5}$	$\frac{24}{10}$	$\frac{6,7}{7,6}$	$\frac{9,9}{11}$	$\frac{27}{12,1}$	$\frac{22}{57}$

*) Форми знаходження: I – водорозчинна; II – легко обмінних іонів; III – карбонатів і розчинних в слабо кислому середовищі з'єднань; IV – органічної речовини; V – аморфних гідроксидів Fe, Mn, Al; VI – стійка. У чисельнику значення для забруднених територій, у знаменнику - для фонових.

Для досліджених ґрунтів характерна незначна кількість важких металів у водорозчинній формі та формі легко обмінних іо-

нів. В умовах лужного середовища важкі метали характеризуються незначною рухомістю і міцно утримуються в ґрунтах [14]. На досліджуваній території рухомість важких металів у 2-3 рази вища від фонових територій. Проте абсолютна величина важких металів, що переходять в ґрунтовий розчин доволі значна.

Потрапляючи в ґрунти, важкі метали і перш за все їх мобільна форма, зазнають різних трансформацій. Один з основних процесів, що відбувається – закріплення важких металів гумусовою речовиною. Закріплення відбувається за рахунок утворення важкими металами солей з органічними кислотами, адсорбції іонів на поверхні органічних колоїдних систем, або утворенням комплексів з гумусовими кислотами.

Міграційні здатності важких металів при цьому знижуються. Саме цим в значній мірі пояснюється підвищений вміст важких металів у верхньому шарі ґрунту з найбільшою кількістю гумусу. А це в свою чергу сприяє запобіганню розповсюдження забруднення ґрунтів у радіальному напрямку відносно джерела викидів ВМ.

В забруднених ґрунтах по відношенню до фонових на 0,6 – 0,9 % зменшується вміст важких металів у формі сполук з органічною речовиною, що пояснюється збідненням гумусового горизонту ґрунтів під техногенним впливом, і підтверджується на мікроскопічному рівні. Низхідній міграції важких металів перешкоджають гідроксиди і оксиди Fe, Mn і Al які зазвичай концентруються в верхній частині ґрунтового профілю. Частка важких металів, що знайдена у формі сполук аморфних гідроксидів Fe, Mn у ґрунтах на території що знаходиться під впливом АМК становить 27 – 40 %. Це пояснюється тим, що в шлаках металургійного підприємства містяться оксиди заліза (0,9 – 2,7 %), марганцю (0,3 – 1 %) і алюмінію (13,2 – 46,9 %).

Міграція ВМ у ґрунтах може бути обмежена також внаслідок того, що деяка частина іонів важких металів адсорбується на поверхні мінеральних часток.

Можливим є також їх проникнення в міжплощинний простір глинистих мінералів чи ізоморфне заміщення іонів інших елементів в кристалічній решітці. Якщо в фонових ґрунтах більша частина металів міцно утримується в залишковій формі 41 – 51 %, то

для забруднених, насичених важкими металами територій ця величина становить лише 10 – 30 %.

Висновки. Результати проведених досліджень показали, що ґрунти і ґрунтові відклади вертикальних розрізів несуть сліди значного техногенного навантаження на їх профілі, що відображається в їх морфо- і мікоморфологічних ознаках. Це підтверджується наявністю значної кількості видимих під мікроскопом часточок шлаку, вугілля, скла.

Забруднення поверхневих горизонтів ґрунтів поблизу АМК важкими металами відбувається в основному у результаті випадіння металів з газопилових техногенних утворень. Крім того, спостерігається збільшення рН ґрунту в результаті постійного надходження карбонатів кальцію і магнію з пилогазової суміші. Техногенність важких металів у ґрунтах, що визначалася профільним методом, досягає високого рівня: Zn - 86,1 %, Sn - 83,3 %, Pb - 79,2 %, Cu - 79,1 %, Cr - 75 %.

Визначені форми знаходження важких металів на фонових ділянках і території, що знаходиться під впливом викидів АМК, а також проведений їх порівняльний аналіз дозволили встановити, що у забруднених діяльністю АМК ґрунтах рухомість важких металів у 2 – 3 рази вища по відношенню до фонових територій. А це сприяє розповсюдженню забруднення ґрунтів у радіальному напрямку відносно джерела викидів ВМ.

Встановлено також, що в забруднених ґрунтах значна доля важких металів зв'язана з аморфними сполуками Fe, Mn і Al, що активізує сезонну міграцію важких металів у водойми за умови розвитку відновлювальних процесів при надлишковому зволоженні ґрунтів.

Проведені дослідження форм знаходження ВМ у ґрунтах забрудненої території АМК, оцінка ступеню їх техногенності і виділені техногенні асоціації ВМ є підставою для встановлення закономірності геохімічної поведінки забруднювачів у ґрунтах, що дозволить здійснювати ефективний моніторинг територій підприємств чорної металургії.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Жовинский Э. Я., Кураева И. В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины: монография / Э. Я. Жовинский, И. В. Кураева. – К.: Наук. думка, 2002. – 213 с.
2. Самчук А. И. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / А. И. Самчук, Г. Н. Бондаренко, В. В. Долин, Ю. Я. и др. // Минерал. Журн. – 1998. Глазовская М. А. № 2. – С. 48 – 59.
3. Глазовская М. А. Теория природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 327 с.
4. Перельман А. И. Геохимия: монография / А. И. Перельман. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
5. Сает Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М.: Недра, 1990. – 325 с.
6. Гармаш Г. А. Накопление тяжелых металлов в почвах и растениях вокруг металлургических предприятий: Автореф. дис. канд. биол. наук. – Новосибирск, 1985. – 16 с.
7. Baron S., Carignan J., Ploquin A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-year old pollution (Mont-Lozere, France) // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5319-5326.
8. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in Soils and Plants. Third Edition. CRC Press, 2001. – 412 p.
9. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1970. – 487 с.
10. Кузнецов В. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях / В. А. Кузнецов, Г. А. Шимко. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
11. Водяницкий Ю. Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах: монография / Ю. Н. Водяницкий. – М.: Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 2009. – 95 с.
12. Важкі метали у ґрунтах заповідних зон України / За ред. Е. Я. Жовинського. – К.: «Логос», 2005. – 104 с.

13. Торопов Н. А. Курс минералогии и петрографии [учебное пособие] / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – М.: Промстройиздат, 1953. – 487 с.
14. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение: монография / Ильин В. Б. – Новосибирск: Наука. Сиб. Отд-ние. 1991. – 151 с.