

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНОГО СТАНУ ҐРУНТІВ В ЗОНІ ВПЛИВУ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ (НА ПРИКЛАДІ М. ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА)

*Ю.Ю. Войтюк, І.В. Кураєва, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України*

*А.А. Кроїк, Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара, Україна
А.В. Павличенко, Національний гірничий університет, Україна*

Визначено фізико-хімічні та мінералогічні особливості техногенно-забруднених ґрунтів м. Дніпродзержинська під впливом підприємств чорної металургії. За геохімічним критерієм виділені техногенні асоціації важких металів у ґрунтах. Визначено форми знаходження та показники рухомості важких металів у ґрунтах.

В останні десятиліття провідним процесом, що визначає формування еколого-геохімічного стану території, став техногенез. Інтенсивне промислове використання природних ресурсів викликало істотні зміни розподілу деяких хімічних елементів у поверхневому шарі зони аерації. Передусім це стосується важких металів (ВМ), накопичення високих концентрацій яких у природному середовищі пов'язано з антропогенною діяльністю. ВМ, як особлива група елементів, виділяються у зв'язку з токсичною дією на живі організми при їх високих концентраціях, які значно перевищують фонові величини. Викиди і скиди техногенних об'єктів, з високим вмістом ВМ, акумулюються у ґрунтах, які значною мірою зазнають впливу, обумовленого промисловою діяльністю людини.

Україна належить до першої десятки країн-виробників чорних металів. Металургійна галузь є основним джерелом забруднення ВМ південно-східного регіону України. До нього належить місто Дніпродзержинськ, де з 1887 року працює ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат імені Ф.Е. Дзержинського» (ДМК ім. Дзержинського). Дніпродзержинськ за рейтингом Держкомстату входить в десятку найбільш забруднених міст України.

Техногенна міграція важких металів вивчалась багатьма вченими [3, 5, 6, 9]. Проте геохімічні особливості міграції та акумуляції ВМ у геологічному середовищі, що зазнає техногенного впливу, вивчено недостатньо. Зокрема це стосується вивчення форм знаходження ВМ у ґрунтах промислових агломерацій чорної металургії України. Асоціації ВМ, характерні для територій зон впливу підприємств чорної металургії, які приводяться різними авторами, істотно відрізняються, що визначається особливостями техногенної діяльності та відмінностями їх геохімічного впливу. Тобто при вивченні техногенних аномалій дослідження необхідно вести на об'єктовому рівні. Важливою проблемою геохімічних досліджень є відсутність стандартизованої системи визначення форм знаходження ВМ у об'єктах довкілля. При геохімічних дослідженнях техногенних ландшафтів дуже часто не враховуються біогеохімічні показники, які є важливим індикатором розмежування природних і техногенних аномалій.

Метою роботи є визначення закономірностей розподілу ВМ у ґрунтах зон впливу ДМК ім. Дзержинського та визначення еколого-геохімічних критеріїв оцінки стану оточуючого середовища з урахуванням біогеохімічних показників.

Методика досліджень. Відбір проб ґрунту проведено відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84 [8]. Опробування досліджуваних видів рослинності і пилових випадінь проведено паралельно з відбором ґрунтових проб. Гранулометричний склад ґрунту 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. Вивчення форм знаходження ВМ у ґрунтах та пилових випадіннях виконано методом послідовних витяжок [9].

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 [3]. Для характеристики біогенної міграції ВМ у ґрунтах під впливом підприємств чорної металургії і біогеохімічних особливостей рослин використано методику І.А. Авессаломової [1].

Результати досліджень. Дніпродзержинськ розташований в центральній частині Дніпропетровської області, на обох берегах Дніпра. Правобережна частина міста лежить на відрогах Придніпровської височини, поверхня хвиляста, розчленована балками і ярами. Лівобережна частина, що лежить на Придніпровській низовині, пологахвиляста. Дніпродзержинськ лежить на місці счленування Українського кристалічного масиву і Дніпровсько-Донецької западини, що визначає складний рельєф міста. Клімат Дніпродзержинська помірно-континентальний, посушливий. Кількість опадів на рік становить близько 400 міліметрів. Пересічна температура січня – 6°C, липня + 21°C. Найбільшу повторюваність у місті мають вітри з півночі, найменшу – з північного заходу і південного заходу [2].

Ландшафти представлені лесовими низовинами, розчленованими круто-схилувими, переважно береговими ярами з виходами кристалічних порід, зі змитими чорноземами звичайними малогумусними та вилуженими, з байрачними дібровами. Дніпродзержинська ділянка належить до ландшафтів кальцієвого-магнієвого геохімічного класу [7].

Для Дніпродзержинської ділянки було обрано фоновий аналог з подібними ландшафтно-геохімічними властивостями на території Дніпровсько-Орільського заповідника. Оскільки вплив промислового комплексу не виключався, ділянка розглядалася як «умовно чиста зона».

Було проведено дослідження пилових випадін санітарно-захисної зони (СЗЗ) підприємства чорної металургії у м. Дніпродзержинськ. Встановлено, що вміст цинку у пилових випадіннях досягає 10000 мг/кг, хрому – 2000 мг/кг, міді – 1000 мг/кг, свинцю 400 мг/кг, що значно перевищує фонові величини [3].

Ґрунтово-геохімічні показники. Ґрунти м. Дніпродзержинська представлені в основному чорноземами звичайними середньопотужними малогумусними на лесах. Дослідження мінерального складу ґрунтів показало, що у складі глинистої фракції переважає гідролюда, каолінит, монтморилоніт, хлорит. Легка фракція складається переважно із кварцу, кальциту, калієвого польового шпату, присутні також мусковіт, гідролюда, глауконіт, опал. У складі важкої фракції ґрунтів переважають гідроксиди заліза, лейкоксен, циркон, гранат, ставроліт, ільменіт, рутил. Особливістю досліджених ґрунтів є значний вміст залізовмісних мінералів – гетиту, гематиту, магнетиту, франклініту, що надходять у ґрунти у складі викидів підприємств чорної металургії.

ВМ, що надходять із техногенних джерел, потрапляють на поверхню ґрунтів. Процеси їх міграції та акумуляції визначаються фізико-хімічними властивостями ґрунтового поглинального комплексу (ГПК) (табл. 1).

Однією з найважливіших еколого-геохімічних характеристик є буферність ґрунтів. Вона залежить від фізико-хімічних властивостей ГПК, складу ґрунтової органічної речовини. Коефіцієнт буферності (K_6) прямо пропорційний сорбційній ємності (Е) ГПК і зворотно пропорційний зміні рН. Еколого-геохімічна суть цього показника полягає у відображенні властивостей системи протистояти техногенному впливу [9].

Експериментальне вивчення сорбційної ємності ГПК, буферності ґрунтів під впливом підприємств чорної металургії і на фонових ділянках за методикою А.І. Самчука [9] (табл. 1) показало, що на техногенно забруднених ділянках зменшується буферність ґрунтів у порівнянні з аналогічними ґрунтами природних ландшафтів. Встановлено, що особливістю ґрунтів у зоні впливу ДМК ім. Дзержинського є підвищений вміст оксидів заліза (у 4,2 рази), марганцю (у 3,5 рази) та кальцію (у 2 рази) у порівнянні з ґрунтами фонових ділянок (табл. 1).

Таблиця 1 – Фізико-хімічна характеристика ґрунтів Дніпродзержинської та фонові ділянок

Фізико-хімічна характеристика ґрунтів												
$C_{орг}$ мг/кг	рН	Обмінні катіони, мг·екв/100 г						K_6				
		H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$E_{сум}$					
$\frac{4,6}{7,8}$	$\frac{6,2}{6,4}$	$\frac{10,1}{10,8}$	$\frac{2,3}{49,3}$	$\frac{1,1}{18,4}$	$\frac{0,2}{0,8}$	$\frac{1,2}{0,6}$	$\frac{14,9}{79,9}$	$\frac{4,5}{87,7}$				
Хімічний склад ґрунтів, %												
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_{зар}$	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^-	в.п.п	сума
$\frac{50,4}{59,5}$	$\frac{0,1}{0,6}$	$\frac{4,3}{10,7}$	$\frac{17,9}{4,2}$	$\frac{0,4}{0,1}$	$\frac{1,5}{1,6}$	$\frac{7,9}{3,9}$	$\frac{0,4}{0,8}$	$\frac{0,7}{2,4}$	$\frac{0,1}{0,1}$	$\frac{1,9}{4,5}$	$\frac{13,9}{11,2}$	$\frac{99,5}{99,6}$

Примітка. $C_{орг}$ – кількість органічної речовини, рН – водневий показник, $E_{сум}$ – сума обмінних катіонів, K_6 – коефіцієнт буферності, в.п.п. – втрата при прокалюванні. Над рискою значення для Дніпродзержинської ділянки, під рискою – для фонові ділянки.

Визначено валовий вміст ВМ у ґрунтах СЗЗ ДМК ім. Дзержинського, регіональні фонові значення та приведено їх граничнодопустимі концентрації (ГДК) (табл. 2).

Таблиця 2 – Валовий вміст ВМ у ґрунтах СЗЗ ДМК ім. Дзержинського, мг/кг

Елемент	СЗЗ ДМК ім. Дзержинського		Фонове значення	ГДК [4]
	$M_{ед}$ Min-Max	σ		
Mn	$\frac{1984}{100-6000}$	875	315	1500
Ni	$\frac{36}{5-50}$	7	20	20
Co	$\frac{4}{2-8}$	2	3	–
V	$\frac{82}{20-180}$	34	50	–
Cr	$\frac{113}{6-1000}$	85	55	100
Mo	$\frac{4}{1-10}$	2	2	–
Cu	$\frac{60}{8-400}$	58	20	33
Pb	$\frac{119}{5-300}$	47	12	32
Zn	$\frac{373}{30-2000}$	332	52	55
Sn	$\frac{5}{2-20}$	3	2	–

Примітка. M_{ed} – середнє значення елемента, Min – мінімальне значення елемента, Max – максимальне; « σ » - стандартне відхилення, «-» – ГДК не встановлено або дані не приведено.

За методикою Ю.Ю. Саєта [3] розраховано коефіцієнти концентрації ВМ у ґрунтах на основі яких виділено геохімічну асоціацію ВМ у ґрунтах СЗЗ ДМК ім. Дзержинського: $Pb_{9,9} > Zn_{7,1} > Mn_{6,3} > Cu_3 > Sn_{2,5} > Cr_2$.

Для СЗЗ ДМК ім. Дзержинського за методикою Ю.Ю. Саєта [3] визначено сумарний показник забруднення ґрунтів (Z_C). Для СЗЗ ДМК ім. Дзержинського Z_C становить – 0-36 при середньому значенні 28. Рівень забруднення території СЗЗ ДМК ім. Дзержинського за середніми значеннями Z_C відноситься до помірно небезпечної категорії забруднення.

Форми знаходження важких металів. Для задач сучасної геохімії ґрунтів вивчення лише валового вмісту ВМ є недостатнім. Подібні дослідження можуть відображати лише направленість процесів, наприклад, міграції (винос чи накопичення речовини). Робити висновки про можливі механізми трансформації техногенних форм ВМ у ґрунтах і про їх подальшу долю в даному випадку складно. Наявність різних форм знаходження ВМ, які відрізняються як по рухомості та біологічній доступності, так і по механізмам їх закріплення в ґрунті, передбачає їх більш детальне вивчення.

Формою знаходження важких металів у ґрунті далі будемо називати сукупність атомів або іонів хімічних елементів, що переведені із твердої фази в розчин за допомогою певного екстрагента. Вони мають близьку ступінь рухомості в ґрунті, яка залежить від застосованого екстрагенту і/або сполучені в ґрунті з певним типом реакційних центрів [5, 6].

В наш час вивчення форм знаходження ВМ заслуговує особливої уваги. Головним чином це стосується рухомих форм, так як їх дослідження дає можливість оцінити здатність різних хімічних елементів і їх сполук переходити із твердої фази ґрунту в ґрунтовий розчин, а після цього переміщуватись по профілю з ґрунтовим розчином і по трофічному ланцюгу переходити в організм людини.

Для оцінки ступеню рухомості і біологічної доступності ВМ, в тому числі при техногенному забрудненні, не завжди є необхідність знати, який саме компонент ґрунту утримує яку кількість іонів ВМ. В даному випадку можна користуватися методиками, направленими на вилучення із ґрунту форм ВМ, що мають певну ступінь рухомості не залежачи від того, з якими компонентами вони були зв'язані.

Найбільше розповсюдження отримали екстрагенти, що дозволяють виділяти із ґрунтів форми ВМ, які можуть бути поглинуті рослинами. Основний вибір екстрагента – висока кореляція між сполуками ВМ у витяжці із ґрунту і в рослинах, що ростуть на цьому ґрунті [5, 6].

За допомогою неселективних екстрагентів визначено іонообмінну (ацетатно-амонійний буфер (рН 4,8)), резервну (1 н HCl) та фіксовану форми знаходження ВМ (визначалася з розрахунку, залишок після всіх екстракцій). Розподіл ВМ по формах знаходження у ґрунтах представлено на рис. 1 та 2.

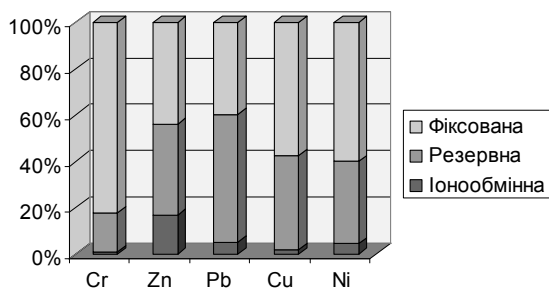


Рис. 1. Форми знаходження ВМ у ґрунтах (інтервал 0-5 см) на території СЗЗ ДМК

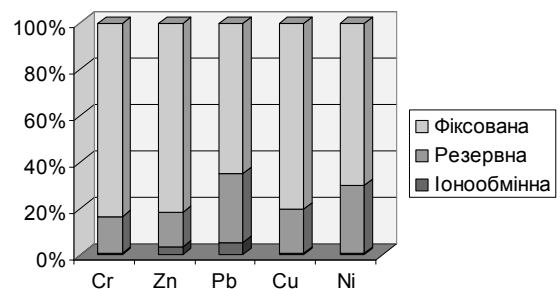


Рис. 2. Форми знаходження ВМ у ґрунтах (інтервал 0-5 см) фонової ділянки

Частка іонообмінних форм ВМ у ґрунтах Дніпродзержинської ділянки зменшується в ряду (%): $Zn (16,9) > Pb (5,2) > Ni (4,5) > Cu (1,8) > Cr (0,8)$. Частка резервних форм ВМ у ґрунтах дослідженої ділянки зменшується в ряду (%): $- Pb (55,2) > Cu (40,7) > Zn (39,2) > Ni (35,4) > Cr (16,9)$. За зменшенням частки фіксованих форм ВМ у ґрунтах (%) можна побудувати ряд: $Cr (82,3) > Ni (60,1) > Cu (57,5) > Zn (43,9) > Pb (39,6)$.

На фоновій ділянці ВМ розподіляються наступним чином (%): у іонообмінній формі – $Pb (5,2) > Zn (3,5) > Ni (0,8) = Cu (0,8) > Cr (0,6)$; у резервній формі – $Pb (30) > Ni (29) > Cu (19) > Cr (16) > Zn (15)$; у фіксованій формі – $Cr (83,4) > Zn (81,5) > Cu (80,2) > Ni (70,2) > Pb (64,8)$.

При дослідженні форм знаходження було виявлено, що частка ВМ, які вилучалися з ґрунтів зон впливу підприємств чорної металургії ацетатно-амонійним буфером вища по відношенню до умовно чистих ґрунтів. Рухомість цинку зростає у 4,8 рази, нікелю – у 5,6, міді – у 2,6.

Таким чином, в ґрунтах техногенно-забруднених територій кількість ВМ у рухомих формах зростає порівняно з фоновими.

Біогеохімічні показники. Рослинність є одним з найважливіших об'єктів довкілля. Техногенне надходження ВМ у оточуюче середовище негативно впливає не тільки на ґрунти, але і на рослинність. Тому вивчення процесів переходу ВМ із ґрунту в рослинність має важливе значення. Актуальність даного питання полягає ще й у тому, що рослинність виступає проміжною ланкою міграції ВМ між ґрунтом і організмом людини.

Величина інтенсивності накопичення ВМ рослинністю визначається відношенням вмісту елемента у золі до його вмісту в ґрунті і називається коефіцієнтом біологічного поглинання (КБП). Сума цих коефіцієнтів називається коефіцієнтом біогеохімічної активності виду (БХА).

Проведено геохімічне дослідження трав'янистої та деревної рослинності у зоні впливу ДМК ім. Дзержинського. Аналіз коефіцієнтів біологічного поглинання дозволив виявити деякі закономірності в біологічному накопиченні ВМ рослинністю з твердої фази ґрунту (табл. 3).

Таблиця 3 – Коефіцієнти біологічного поглинання ВМ рослинами в зоні впливу ДМК ім. Дзержинського

Листя та хвоя	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	БХА
Пирій повзучий (<i>Elytrigia repens</i> (L.) Nevski)	0,4	4	1,7	0,2	0,2	3,8	0,9	0,2	0,5	0,8	12,7
Акація біла (<i>Robinia pseudoacacia</i> L.)	0,3	2,2	2	0,2	0,1	5	0,6	0,1	0,3	0,8	11,6
Клен гостролистий (<i>Acer platanoides</i> L.)	0,4	1,1	1	0,2	0,1	0,8	0,7	0,2	0,2	0,8	5,5
Ялина європейська (<i>Picea abies</i>)	0,2	0,3	0,8	0,1	0,1	2,5	0,1	0,3	0,3	0,6	5,3
Каштан їстівний (<i>Castanea sativa</i> Mill.)	0,3	5,6	2	0,1	0,1	1	0,8	0,2	0,2	0,6	10,9
Береза бородавчата, (<i>Betula pendula</i> Roth.)	0,3	1,4	1,3	0,2	0,1	1,5	0,3	0,3	1,6	0,8	7,8
Липа європейська (<i>Tilia europaea</i>)	0,3	0,6	1	0,1	0,1	1,3	1,3	0,3	0,2	0,8	6

Примітка: «БХА» – коефіцієнт біогеохімічної активності виду

Найбільш інтенсивно трав'янистою рослинністю – пирієм повзучим поглинаються *Ni*, *Mo*, *Co* і *Cu*, найменше – *Cr*, *V* та *Pb*. Коефіцієнт біогеохімічної активності виду, що характеризує інтенсивність поглинання елементів рослинами, в середньому, становить 12,7.

Деревна рослинність найбільш активно з ґрунту поглинає *Mo*, *Ni*, *Co*, менш інтенсивно *Cu*,

Sn, найменш інтенсивно – *V* і *Cr*. Найбільший коефіцієнт біогеохімічної активності із досліджених видів мають акація біла і каштан їстівний, найменший – ялина європейська.

Коефіцієнт біологічного поглинання *Cu* високий, так як цей метал має здатність утворювати міцні комплекси з органічною речовиною, велика кількість коріння і детриту збагачені міддю. Слабко і дуже слабо більшість рослин захоплюють *V* і *Cr*, які малорухомі в ґрунтах.

Висновки. Внаслідок аерогенних викидів підприємств чорної металургії змінюються фізико-хімічні та мінералогічні властивості ґрунтів. Відбувається зменшення рН поверхневого шару ґрунту, катіонно-обмінної ємкості та буферної здатності ґрунтів. Особливістю ґрунтів під впливом підприємств чорної металургії є підвищений вміст оксидів заліза, марганцю та кальцію у порівнянні з фоновими ділянками. У ґрунтах м. Дніпродзержинська сформувалася техногенна асоціація важких металів: свинець, цинк, марганець, мідь, олово, хром. Встановлено значне перевищення над фоновими рівнями таких залізовмісних мінералів у ґрунтах як гетит, гематит, магнетит, франклініт, що відповідає промисловій спеціалізації району досліджень.

Рівень забруднення території СЗЗ ДМК ім. Дзержинського за середніми значеннями Z_c відноситься до помірно небезпечної категорії забруднення.

Забруднення ґрунтів унаслідок роботи підприємств чорної металургії призвело до порушення природного співвідношення форм знаходження важких металів. Унаслідок викидів підприємств чорної металургії у ґрунтах підвищується рухомість важких металів (*Zn* в 4,8 рази, *Ni* – у 5,6, *Cu* – у 2,6) порівняно з ґрунтами фонових ділянок. Вміст іонообмінних форм важких металів у ґрунтах зменшується у ряду: $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. Вміст резервних форм важких металів зменшується у ряду: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr$.

Збільшення вмісту важких металів у ґрунтах в зоні впливу підприємств чорної металургії та зміна фізико-хімічних властивостей ґрунтів (рН, ємність катіонного обміну, вміст органічної речовини) призводить до більш активної міграції важких металів із ґрунту в рослинність. Дослідження рослинного покриву можуть бути використані для біоіндикації забруднення ґрунтів.

Таким чином, для комплексної характеристики екологічного стану техногенно-забруднених територій України необхідно проведення геохімічних досліджень біокосних систем (ґрунтів, рослинності та ін.) з використанням кількісних показників техногенної міграції і акумуляції хімічних елементів.

Список літератури

1. Авессаломова И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов. Учебно-методическое пособие / И.А. Авессаломова – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 108 с.
2. Географічна енциклопедія України: В 3-х т. / редкол.: О. М. Маринич (відпов. ред.) [та ін.]. – К.: «Українська енциклопедія» ім. М.П. Бажана, 1989. Т. 1: А-І. – 416 с.
3. Геохимия окружающей среды / [Сает Ю. Е. [и др.]. – М.: Недра, 1990. – 325 с.
4. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде: справочное издание / М.Т. Дмитриев, Н.И. Казнина, И.О. Пинигина – М.: Химия, 1989. – 368 с.
5. Ладонин Д.В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – М., 1995. – №10. – С.1299-1305.
6. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – М., 2002. – №6. – С. 682-692.
7. Національний атлас України / гол. редактор Л. Г. Руденко; Інститут географії НАН України [та ін.]. – К.: ДНВП «Картографія», 2007. – 440 с.
8. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02–84. – [действующий от 1986–01–01]. – М.: Госстандарт СССР, 1984. – 7 с.
9. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / [Самчук А. И. [и др.]. // Минералогический журнал. – К., 1998. – № 2. – С. 48-59.