УДК 550.84

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МУЛОВИХ ПОЛІВ СТІЧНИХ ВОД ТА ЇХНІЙ ВПЛИВ НА ДОВКІЛЛЯ ПРИЛЕГЛИХ ТЕРИТОРІЙ (НА ПРИКЛАДІ ДІЛЯНКИ ГНІДИН)

В.Р. Клос[1], Е.Я. Жовинський[2], Г.О. Акінфієв[1], Ю.А. Амашукелі[1]
1 – Український науково-виробничий центр геохімічних досліджень, ДП "Українська геологічна компанія", 02088, пров. Геофізиків, 10, Київ, Україна
2 – Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 03680, просп. акад. Палладіна, 34, Київ-143, Україна

За результатами геохімічних досліджень мулів, ґрунтів, порід зони аерації, мулових та ґрунтових вод ділянки Гнідин визначені масштаби впливу мулових полів на еколого-геохімічний стан навколишнього середовища прилеглих районів.
Ключові слова: екологія, мулові поля, ґрунт, зона аерації.

Вступ. Дослідження впливу мулових полів стічних вод на навколишнє природне середовище та наслідки використання мулів у сільському господарстві розпочаті в Україні ще в 1980-х роках та тривають і досі. Пов'язані з цим питання розглянуто на прикладі ділянки Гнідин, де виконано моніторингові геохімічні дослідження ґрунтів, порід зони аерації та ґрунтових вод (рис. 1).

Головним джерелом забруднення навколишнього середовища ділянки є мулові поля, які межують із землями природних ландшафтів та техногенних сільськогосподарського використання. Мулові поля використовуються для обезводнення та утилізації мулового осаду, який утворюється в технологічному процесі очищення міських каналізаційних стоків. Головними джерелами надходження забруднювачів із мулових полів у навколишнє природне середовище може бути сам мул (за умови його сільськогосподарського використанні в якості органічних добрив) та мулові води, які у процесі просочування з мулових полів можуть спричинити забруднення порід зони аерації та ґрунтових вод.

До 1980-х рр. мули каналізаційних стічних вод через високу поживність для рослин (велика концентрація біологічно доступного азоту, фосфору, калію) інтенсивно використовували в якості органічних добрив для кращого росту сільськогосподарської продукції. Така практика успішно поєднувала підвищення урожайності та утилізацію відходів і була широко розповсюдженою не тільки в СРСР, але і за кордоном.

Геохімічні дослідження мулів стічних вод (особливо від великих промислових агломерацій) показали, що ці відходи забруднені важкими металами, а їх використання в якості добрив може призвести до забруднення сільськогосподарських земель і, як наслідок, – сільськогосподарської продукції. В зв'язку з цим у 1979 р. на території СРСР (і України) було припинено використання мулів стічних вод для цих потреб. У деяких країнах світу мули стічних вод використовуються в сільському господарстві і сьогодні, якщо вміст деяких мікроелементів у них не перевищує встановлені ліміти (табл. 1).

Методика та обсяги робіт. Головною метою виконаних робіт було визначення еколого-геохімічного впливу мулових полів на ґрунти, породи зони аерації та ґрунтові води в районах їх розміщення та оцінка рівня забруднення ґрунтів сільськогосподарських та природних ландшафтів.

Було проведено опробування мулів (48 проб) та мулових вод (27 проб) із мулових полів, виконано буріння та обладнання мережі свердловин для спостереження за станом ґрунтових вод біля мулових полів (6 св.), відібрано проби порід зони аерації зі спостережних свердловин (50 проб, інтервал випробування 3–4 м), проби ґрунтових вод зі спостережних свердловин та колодязів (30 проб), проби ґрунтів у межах сільськогосподарських угідь та природних ландшафтів за мережею $0{,}5 \times 0{,}5$ – 1×1 км за методом конверту зі стороною квадрату 10 м (144 проби).

© В.Р. Клос, Е.Я. Жовинський, Г.О. Акінфієв, Ю.А. Амашукелі, 2013

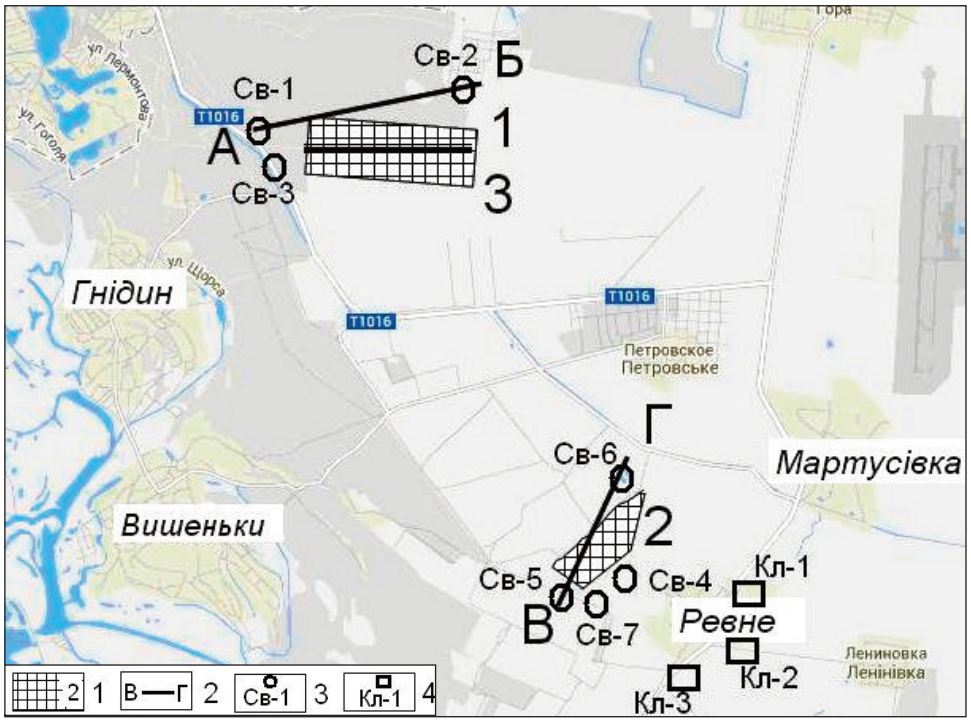

Рис. 1. Карта фактичного матеріалу гідрохімічного опробування на ділянці Гнідин: *1* – мулове поле та його номер, *2* – лінії гідрогеологічних розрізів, *3* – свердловина та її номер, *4* – колодязь та його номер

Лабораторні роботи охоплювали підготовку літохімічних проб (мули, породи зони аерації, ґрунти), напівкількісний спектральний їх аналіз на 38 елементів, рентген-радіометричний аналіз (10 % літохімічних проб на Cr, Cu, Pb, Zn) і атомно-абсорбційний аналіз на Hg та Cd. Визначення аніонно-катіонного складу мулових і ґрунтових вод виконано за допомогою повного хімічного аналізу, феноли, нафтопродукти і поверхневоактивні речовини – флуоресцентного аналізу, Hg, Pb, Zn, Cr – атомно-абсорбційного аналізу.

Результати та обговорення. Геохімічні дослідження мулових полів. Встановлено, що мули мулових полів забруднені Ag, Cd, Hg, Sn, Cr, Cu, Pb, Zn, Ba та іншими елементами, більшість із яких належать до I (Cd, Hg, Pb, Zn) та II (Cr, Cu) класів небезпеки.

Асоціація мікроелементів забруднених мулів може бути представлена рядом хімічних елементів, розташованих за зменшенням середньої концентрації в мулі (у нижньому індексі – коефіцієнт концентрації відносно фонового вмісту у ґрунтах):

$$\mathbf{Ag_{301} - Cd_{80} - Hg_{42} - Sn_{19} - Cr_{18} - Cu_{18} - Pb_{10} - Zn_{10} - Ba_{10} - Sr_{10} - Mn_5 - P_5 - Ni_5 - Zr_{2,4}.}$$

Забруднення мулів є поліелементним та надзвичайно інтенсивним. Сумарний показник забруднення (СПЗ) [7] у середньому в мулах складає 523 од., що значно перевищує

Таблиця 1. **Норми деяких країн світу на вміст важких металів в осадах стічних вод, призначених для сільськогосподарського використання в якості добрив**

Країни світу	Допустимий валовий вміст важких металів, у мг/кг сухого осаду								
	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni	Cd	Hg	Co	Mo
США	1500	750	500	500	150	50	–	–	–
Франція	3000	1500	200	300	100	15	8	20	–
Німеччина	3000	1200	1200	1200	200	20	20	–	–
Австрія	2000	500	500	500	200	10	10	100	–
Нідерланди	2000	500	500	500	50	10	10	–	–
Швейцарія	3000	1000	1000	1000	200	30	10	20	20
Росія, мули I кат.	1750	750	500	250	200	15	7,5	–	–
Росія, мули II кат.	3500	1500	1000	500	400	30	15	–	–
Дослідні мули (середнє значення)	577	357	886	152	93	24	1,5	13	2,2
ГДК для с/г ґрунтів України	110	32	100	32	110	4	2,1	50	5

надзвичайно небезпечний рівень забруднення для ґрунтів − 128 од. Тому мул у межах мулових полів внаслідок попадання в ґрунти та інші компоненти природного середовища може спричинити їх забруднення важкими металами. Індикатором такого забруднення в ґрунтах і породах зони аерації ділянки робіт є геохімічна асоціація: Ag−Cd−Hg−Cr−(Sn−Cu−Pb−Zn).

Встановлено, що забрудненість мулів важкими металами, у процесі їх зневоднення та седиментації в мулових полях з глибиною зменшується (рис. 2).

Такий вертикальний розподіл концентрації хімічних елементів пов'язаний із формою їх знаходження в мулі (максимальні концентрації елементів відмічені в органічній фракції мулів) та збагаченням нижніх шарів мулового осаду піщаною і суглинистою фракціями (мінеральна фракція розбавляє концентрацію елементів) під дією сил гравітації.

За результатами сезонних гідрохімічних спостережень (2011−2012 рр.) встановлено, що головними хімічними сполуками забруднення мулових вод є фосфати (PO_4^{3-}), амоній (NH_4^+), нітрити (NO_2^-), кремнієва кислота (SiO_2) та висока їх перманганатна окиснюваність. Концентрація фосфат-іону в мулових водах змінюється від 54,0 до 423,5 мг/дм^3 за середнього значення 239,4, що в 1197 разів перевищує норматив (0,2 мг/дм^3) для поверхневих вод питного водопостачання III класу якості (ДСТУ 4808).

Концентрація амонію змінюється від 44,7 до 213,5 мг/дм^3 за середнього значення 147,1, що в 147,1 разів перевищує норматив (1,0 мг/дм^3), нітрити змінюються від 0,1 до 10 мг/дм^3 за середнього значення 3,25, що в 65,1 разів перевищує норматив (0,05 мг/дм^3). Значення перманганатної окиснюваності в мулових водах змінюється від 126,3 до 248,7 мгO_2/л за середнього значення 182,2, що в 12,1 разів перевищує норматив (15 мгO_2/л).

У часі, склад компонентів забруднення є сталим, змінюється тільки рівень їх концентрації, який залежить від сезонних кліматичних умов − температури та кількості опадів. Весною концентрація є мінімальною, а влітку − максимальною.

Усереднений склад забруднення мулових вод має такий вигляд:

$$\mathbf{PO_4^{3-}{}_{(1197)} - NH_4^+{}_{(147)} - NO_2^-{}_{(65)} - O_{2(12)} - SiO_{2(8)} - NO_3^-{}_{(6,8)} - K^+{}_{(5,7)} - ПАР_{(3,2)} - M_{(1,4)} - Ж_{(1,3)} - SO_4^{2-}{}_{(1,1)} - (Pb_{(31)} - Zn_{(9)}).}$$

№ проби	Інтервал випробу. в см	Літологічна колонка	Літологічний склад та його особливості	Геохімічний склад забруднення за величиною Кк хімічних елементів	СПЗ
100/1	20		Мул пухкий торфоподібний з включеннями органічних залишків	$Cd^{50}_{166,7} - Hg^{3,5}_{100} - Ag^{2,5}_{88,3} - Cr^{1650}_{33} - Ba^{5000}_{16,7} - Pb^{220}_{14,7} - Cu^{250}_{12,5} - Sn^{22}_{11} - Sr^{867}_{8,7} - Ni^{150}_{7,5} - Mn^{2565}_{6,4} - P^{5000}_{6,3} - Zn^{350}_{5,8}$	460,6
100/2	40		Мул більш вологий	$Cd^{49,6}_{165,3} - Hg^{3,4}_{97,1} - Ag^{2,2}_{73,3} - Cr^{1500}_{30} - Ba^{5000}_{16,7} - Cu^{250}_{12,5} - Sr^{1121}_{11,2} - Pb^{150}_{10} - Ni^{156}_{7,8} - Sn^{13}_{6,5} - P^{5000}_{6,3} - Mn^{2320}_{5,8}$	431,5
100/3	60		Мул напіврідкий	$Cd^{45,5}_{151,7} - Hg^{3,4}_{97,1} - Ag^{1,5}_{50} - Cr^{1500}_{30} - Sr^{1355}_{13,6} - Ba^{3276}_{10,9} - Cu^{200}_{10} - Sn^{17}_{8,5} - Ni^{144}_{7,2} - Pb^{100}_{6,7} - P^{5000}_{6,3} - Mn^{2255}_{5,6} - Zn^{310}_{5,2}$	390,8
100/4	80		Мул напіврідкий	$Cd^{38,6}_{128,7} - Hg^{3,1}_{88,6} - Ag^{1,8}_{60} - Cr^{1550}_{51} - Sr^{1097}_{11} - Ni^{212}_{10,6} - Cu^{200}_{10} - Pb^{125}_{8,3} - Ba^{2455}_{8,2} - Sn^{15}_{7,5} - P^{5000}_{6,3} - Mn^{2189}_{5,5}$	384,7
100/5	100		Мул рідкий	$Hg^{2,6}_{74,3} - Cd^{15,4}_{51,3} - Ag^{1,5}_{50} - Cr^{820}_{16,4} - Sr^{988}_{9,9} - Sn^{11,1}_{5,6} - Pb^{80}_{5,3} - Ni^{100}_{5,0}$	210,8
100/6	120		Мул рідкий	$Cd^{18,5}_{61,7} - Hg^{2}_{57,1} - Ag^{1,4}_{46,7} - Cr^{600}_{12} - Sr^{856}_{8,6}$	182,1
100/7	140		Мул рідкий	$Hg^{1,5}_{42,9} - Ag^{1,1}_{36,7} - Cd^{5}_{16,7} - Cr^{580}_{11,6} - Sr^{896}_{9,0}$	112,9
100/8	160		Мул більш в'язкий з включенням суглинку	$Hg^{1,2}_{34,3} - Ag^{1,0}_{33,3} - Cd^{4,8}_{16,0} - Cr^{350}_{7,0}$	87,6
100/9	180		Мул ущільнений, який переходить в піщаний суглинок	$Ag^{0,8}_{26,7} - Hg^{0,9}_{25,7} - Cd^{3,1}_{10,3}$	60,7

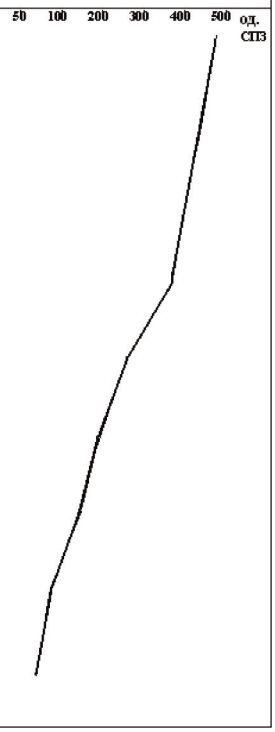

Рис. 2. Вертикальний розподіл сумарного забруднення мулів хімічними елементами у свердловині № 100

Наведено компоненти, вміст яких перевищує норматив для питних вод ІІІ класу якості (ДСТУ 4808): (у дужках – коефіцієнт концентрації відносно нормативу; для Pb та Zn – відносно фонового вмісту; позначення головних гідрохімічних характеристик води: O_2 – перманганатна окиснюваність в мгO_2/л, М – мінералізація, Ж – загальна жорсткість в мг-екв./л, ПАР – поверхневоактивні речовини.

Значення концентрації мікроелементів (Pb, Zn, Cr, Hg) в мулових водах є меншим за їх нормативне для питного водопостачання ІІІ класу якості, але для Pb та Zn перевищує їх фоновий вміст для поверхневих вод регіону робіт у 9–30 разів.

Гідрохімічною особливістю мулових вод є висока концентрація в них іонів калію (K^+) та відносне перевищення концентрації іонів натрію (Na^+) майже у 1,5 рази. Так, середній вміст калію в мулових водах складає 113 мг/дм^3 (в 5,7 рази перевищує показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води), а натрію – 88,7 мг/дм^3, хоч у природних умовах відношення концентрації іонів цих елементів становить приблизно 1 : 10. Фоновий вміст калію в поверхневих водах регіону робіт складає – 2,8 мг/дм^3, а натрію – 21 мг/дм^3.

Із органічних компонентів суттєве забруднення мулових вод створюють поверхневоактивні речовини (ПАР), середня концентрація яких складає 0,79 мг/дм^3, що в 3,2 рази перевищує їх норматив (0,25 мг/дм^3) для ІІІ класу якості поверхневих питних вод. Середня концентрація нафтопродуктів у мулових водах складає 0,12 мг/дм^3 (норматив 0,2), а фенолів – 0,023 мг/дм^3 (норматив 0,05).

Моніторинг геохімічного забруднення ґрунтів. Перші системні геохімічні дослідження ґрунтів ділянки Гнідин виконані у 1995 році (Корольова Л.П., 1998). У межах ділянки ґрунти агроландшафтів (глибина відбору проб 0–0,2 м) представлені супісками та суглинками сірими, темно-сірими, рідше сіро-коричневими. У лісових масивах ґрунти (глибина відбору проб 0–0,1 м) переважно супіщані світло-сірі опідзолені, ґрунти лучно-озерного комплексу (глибина відбору проб 0–0,1 м) представлені лучними чорноземами опідзоленими.

За результатами еколого-геохімічного картування ґрунтів території ділянки Гнідин масштабу 1: 100 000, в 1995 році в межах ландшафтів різного функціонального використання земель, було виділено ряд поліелементних геохімічних аномалій різної інтенсивності. Переважно ці аномалії були приурочені до земель сільськогосподарського використання, а епіцентри найбільших з них оконтурювали мулові поля (рис. 3, дослідження 1995 р.). Основними елементами цих аномалій були Ag, Hg, Cr, Zn, Cu, Pb, Sn (аналіз проб ґрунту на вміст Cd при виконанні досліджень в 1995 році не проводили). Геохімічна асоціація елементів забруднення ґрунтів сільськогосподарського використання: Ag-Hg-(Zn-Cr-Sn-Cu-Pb), відповідає такій для мулів стічних вод із мулових полів. Тобто, було зафіксовано факт забруднення сільськогосподарських земель у наслідок використання мулів стічних вод в якості органічних добрив, хоча така практика була припинена ще 1979 р. Винятком є локальна аномалія в північній частині ділянки, яка за геохімічним складом забруднення не відповідає мулам стічних вод, а територіально приурочена до місця стихійного звалища побутового сміття.

Оцінка рівнів встановленого поліелементного забруднення ґрунтів хімічними елементами була виконана за методикою розрахунку сумарного показника забруднення (СПЗ, або Z_c). За цією методикою, площі із забрудненням ґрунтів до 8 од. та 8–16 од. можна віднести до фонових та до площ з допустимим рівнем забруднення (79,6 % від площі досліджень), площі із забрудненням ґрунтів 16–32 од. – до площ з помірно-небезпечним рівнем забруднення (11,2 %), площі із забрудненням ґрунтів 32–128 од. – до площ з небезпечним рівнем забруднення (6,9 %) та понад 128 од. – до площ з надзвичайно небезпечним рівнем забруднення (2,3 %).

За постановою Госкомгідромет СРСР № 02-1051-233 від 10.12.1990 року, забруднені площі агроландшафтів зі СПЗ ґрунтів понад 128 од. рекомендовано виключити із сільськогосподарського використання, зі СПЗ ґрунтів 32–128 од. рекомендовано використовувати для вирощування технічних та кормових культур, постійно контролюючи сільськогосподарську продукцію на вміст важких металів, із СПЗ ґрунтів 16–32 од. – не використовувати для вирощування овочів та ягід.

За результатами повторного (в 2011 році) еколого-геохімічного картування ґрунтів ділянки досліджень у масштабі 1 : 100 000,

було підтверджено, що найбільшого екологічного забруднення зазнав комплекс агроландшафтів. Ґрунти умовно природних та природно-територіальних комплексів (лісові масиви, лучно-озерні ділянки та багаторічні сади) зазнали в значно меншого забруднення на сьогоднішній день практично зберегли свій природний геохімічний склад, за виключенням площ, зайнятих під багаторічні сади в північній частині ділянки (рис. 3). Відмінності в концентрації хімічних елементів для територій різного функціонального використання наведені у табл. 2.

Геохімічний склад забруднення ґрунтів для цих територій такий:

агроландшафти – $Ag_{95}^{2,84} - Cd_{18}^{5,3} - Hg_{10}^{0,4} - Cr_{4}^{208} - Cu_{3,4}^{68} - Sn_{3}^{6} - Pb_{2,6}^{39}$;

умовно природні ландшафти – $Ag_{10}^{0,3} - Hg_{5}^{0,2} - Sc_{2,2}^{18} - Pb_{2}^{30}$,

де у верхньому індексі вказано середній вміст у вибірці, мг/кг, у нижньому – коефіцієнт концентрації елемента відносно його фонового вмісту у ґрунтах району робіт.

Провідними хімічними елементами забруднення ґрунтів агроландшафтів ділянки досліджень є Ag, Cd, Hg, Zn, Cr, Cu, Sn, Pb, тобто елементи, притаманні мулам стічних вод. Геохімічна асоціація елементів забруднення ґрунтів сільськогосподарського використання (Ag-Cd-Hg-(Cr–Zn–Cu–Sn–Pb)) відповідає такій для мулів стічних вод із мулових полів.

Елементи забруднення в ґрунтах ділянки досліджень утворюють великі за площею моно- та поліелементні аномальні поля. Вони переважно розташовані в агроландшафтах з епіцентрами в районі мулових полів (рис. 3, дослідження 2011 р.). Площа забруднених ґрунтів з аномальними концентраціями Cd і Hg (I клас небезпеки) займає 28,9 % та 23,9 % відповідно від площі ділянки досліджень.

За сумарним показником забруднення, ґрунти ділянки робіт у 2011 році, оцінено так: площі із помірно-небезпечним рівнем забруднення займають 16,6 % від площі ділянки, (11,2 % в 1995 р.), площі з небезпечним рівнем забруднення – 11,2 % (6,9 % в 1995 р.), а площі з надзвичайно небезпечним рівнем забруднення – 6,2 % (2,3 % в 1995 р.). Збільшення площі забруднення ґрунтів агроландшафтів з 1995 до 2011 року, найімовірніше, відбулося внаслідок техногенної міграції хімічних елементів у процесі переорювання земель, а також внаслідок удосконалення аналітичних методів дослідження проб ґрунту (в 1995 році проби ґрунту були проаналізовані

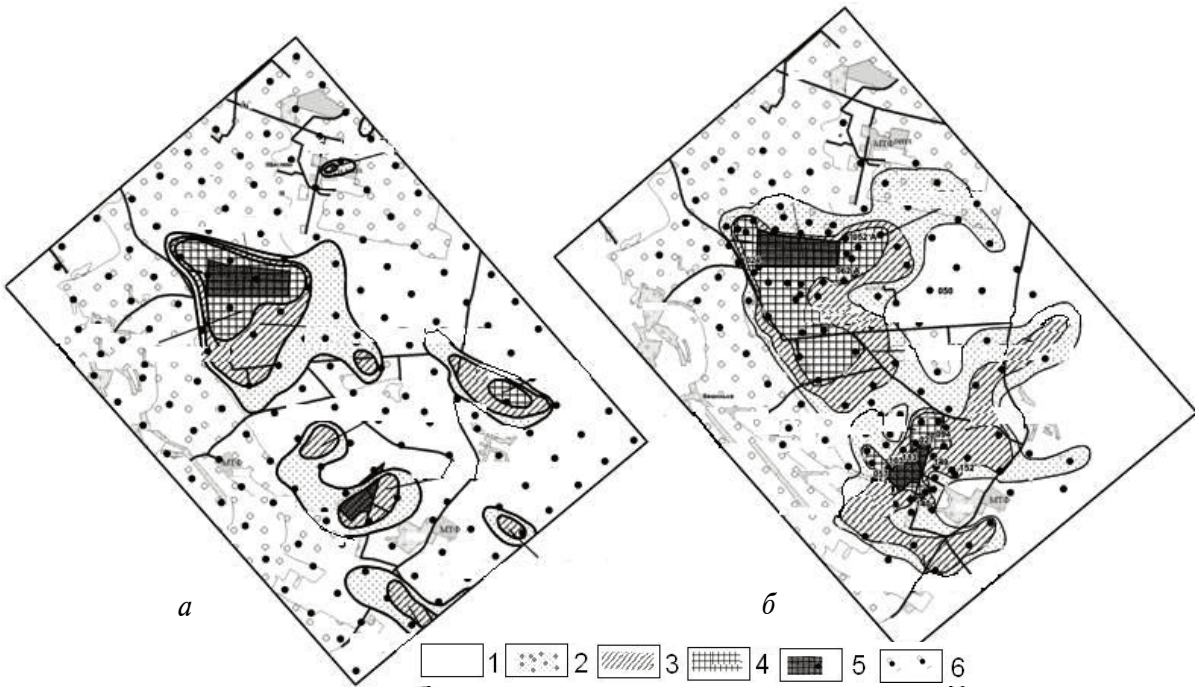

Рис. 3. Результати еколого-геохімічних досліджень ґрунтів ділянки Гнідин: *а* – 1995 рік; *б* – 2011 рік. Шкала оцінки забруднення ґрунтів за сумарним показником забруднення: 1 – фоновий та допустимий (<16), 2 – помірно небезпечний (16–32), небезпечний (32–128), надзвичайно небезпечний (>128); 5 – мулові поля, 6 – пункти відбору проб ґрунтів

напівкільсним спектральним аналізом методом просипки з реєстрацією спектру на фотопластину, а в 2011 році – напівкількісним спектральним аналізом з реєстрацією спектра фотоелектронною касетою).

За результатами моніторингових геохімічних досліджень ділянки Гнідин можна дійти висновку, що з 1995 по 2011 рік геохімічний склад забруднення ґрунтів та рівень концентрації основних елементів забруднення (Ag, Cd, Hg) у межах виділених аномалій практично не змінився. При цьому змінились конфігурація та площа полів забруднення, тобто природного самоочищення ґрунтів від важких металів в цих агроландшафтах не відбувається, або проходить воно надзвичайно повільно. Забруднення ґрунтів умовно природних ландшафтів ділянки хімічними елементами в своїй більшості не зв'язане із мулами стічних вод. Головним джерелом їх забруднення є стихійні звалища побутового сміття на узбіччях польових та лісових доріг.

Режимні дослідження ґрунтових вод у районі мулових полів. Моніторингові дослідження ґрунтових вод (2011–2012 роки) у районі мулових полів виконано з метою оцінювання можливого їх забруднення муловими водами в період сезонних коливань рівня ґрунтових вод. Режимні спостереження виконані за мережею гідрогеологічних свердловин (6 св.), а також за усіма іншими джерелами ґрунтових вод (піщаний кар'єр, колодязі найближчого населеного пункту) біля мулових полів (рис. 1).

За результатами режимних гідрохімічних спостережень (весняно-осінні гідрологічні максимуми та літній мінімум) встановлено, що зміна рівня ґрунтових вод суттєво не впливає на їхній гідрохімічний склад і позначається на концентрації деяких компонентів.

В районі мулових полів № 1 і 3 режимні дослідження ґрунтових вод виконані за двома свердловинами, розташованими вище та нижче потоку ґрунтових вод відносно мулових полів і в заглибленні на дні піщаного кар'єру (рис. 4). Ґрунтові води в цьому районі належать до гідрокарбонатно-сульфатно-кальцій-натрієвого типу із непорушеним природним відношенням іонів K^+ і Na^+, яке складає приблизно 1 :1 0 (в мулових водах воно становить 1,5 : 1). Концентрація гідрохімічних компонентів та показники якості води не перевищують встановлених для III класу якості підземних вод питного водопостачання (ДСТУ4808. 2007), тобто ґрунтові води в районі мулових полів № 1, 3 належать до II–III класу якості. Виключенням є тільки їх перманганатна окиснюваність, яка в 2011–2012 роках змінювалась від 4,7 до 21,9 мгO_2/л за середнього значення

Таблиця 2. **Загальні параметри вмісту хімічних елементів у мулах мулових полів, ґрунтах та породах зони аерації ділянки Гнідин**

Тип досліджуваного середовища	Cr	Zn	Cu	Pb	Sn	Ag	Cd[1]	Hg[1]	Be	СПЗ[2]
Мулові поля										
Мули стічних вод (сер. значення) n = 48	886,0	576,7	356,7	152,4	38,5	9,0	24,0	1,5	2,5	–
Kk (відносно фону ґрунтів району робіт)	17,7	9,6	17,8	10,2	19,3	301,2	79,9	42,3	1,3	522,9
Ландшафтно-функціональні комплекси										
Ґрунти агро-ландшафтів (сер. значення) n = 117	208,2	107,6	68,1	38,7	6,0	2,8	5,3	0,4	2,7	–
Kk (відносно фону ґрунтів району робіт)	4,2	1,8	3,4	2,6	3,0	94,7	17,6	10,3	1,4	130,7
Ґрунти умовно-природних ландшафтів (сер. значення) n=27	74,9	58,5	21,5	30,0	2,8	0,3	0,4	0,2	3,1	–
Kk (відносно фону ґрунтів району робіт)	1,5	1,0	1,1	2,0	1,4	10,3	1,4	5,0	1,5	17,6
Породи зони аерації										
Пісок глинистий (сер. значення) n = 22	66,8	44,9	18,4	15,6	2,3	0,0	0,1	0,1	1,7	–
Kk (відносно регіонального фону)	1,2	0,9	0,9	1,0	1,1	1,3	0,3	1,6	0,9	–
пісок кварцовий (сер. значення) n = 28	65,3	36,7	15,3	13,1	2,0	0,0	0,1	0,1	1,8	–
Кк (відносно регіонального фону)	1,2	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	0,3	1,4	0,9	–

Примітка. 1 – визначення хімічних елементів виконано атомно-абсорбційним аналізом; 2 – сумарний показник забруднення ґрунту (СПЗ) розраховується тільки для проб з аномальним вмістом хімічних елементів за формулою: $Zc = \Sigma C_i / C_ф - (n-1)$, де C_i – вміст хімічного елементу в пробі; $C_ф$ – фоновий вміст хімічного елементу в ґрунтах району робіт, n – кількість хімічних елементів у пробі з аномальним вмістом ($C_i / C_ф > 2$); коефіцієнт концентрації хімічного елементу (Кк) – це відношення його середнього вмісту в об'єктах дослідження (C_i) до його фонового вмісту ($C_ф$), ($Кк = C_i / C_ф$); n – кількість проб у вибірці.

11,0 мгO_2/л та нормативу для III класу якості 6,0 мгO_2/л. Це найімовірніше зв'язано із застоєм ґрунтових вод у свердловинах, оскільки вони не експлуатуються. У ґрунтових водах з дна піщаного кар'єру (гідрогеологічна депресія) відмічено підвищену концентрацію амонію – 2,6 мг/дм^3, кременевої кислоти – 12 (на рівні нормативу) і фосфатів – 0,3 (регіональне фонове значення – 0,1 мг/дм^3), що може свідчити про можливе забруднення ґрунтових вод муловими водами в районі цих мулових полів (рис. 4).

Під час літнього гідрологічного мінімуму в згаданих водопунктах зафіксоване незначне збільшення гідрохімічних показників – мінералізації та загальної жорсткості ґрунтових вод приблизно в 1,2–1,5 рази.

Головний компонент забруднення мулових вод – фосфати (PO_4^{3-}). У ґрунтових водах біля мулових полів №1, 3 в 2011–2012 рр. їхня концентрація змінювалась від 0,22 до 0,36 мг/дм^3 за усередненого значення 0,31 мг/дм^3, що утричі менше нормативу (1,0 мг/дм^3) для

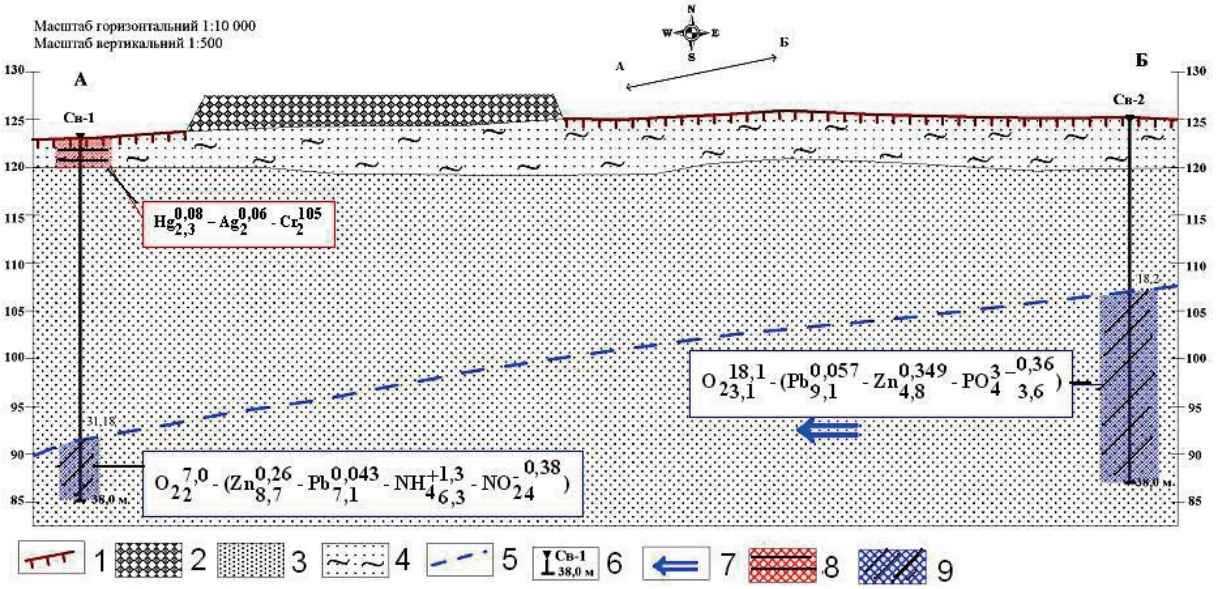

Рис. 4. Гідрогеологічний розріз в районі мулових полів № 1, 3. Тут і на рис. 7. 1 – грунтово-рослинний шар, 2 – мулові поля, 3 – піски кварцові алювіальні, 4 – піски гли нисті алювіальні, 5 – статичний рівень грунтових вод та його відмітка в свердловині, 6 – свердловина, її номер та глибина, 7 – напрямок потоку грунтових вод, 8 – ореол забруднення порід зони аерації та його склад (вверху біля символу елемента – його вміст (мг/кг), внизу – його коефіцієнт концентрації відносно фонового вмісту), 9 – ореол забруднення грунтових вод та його склад

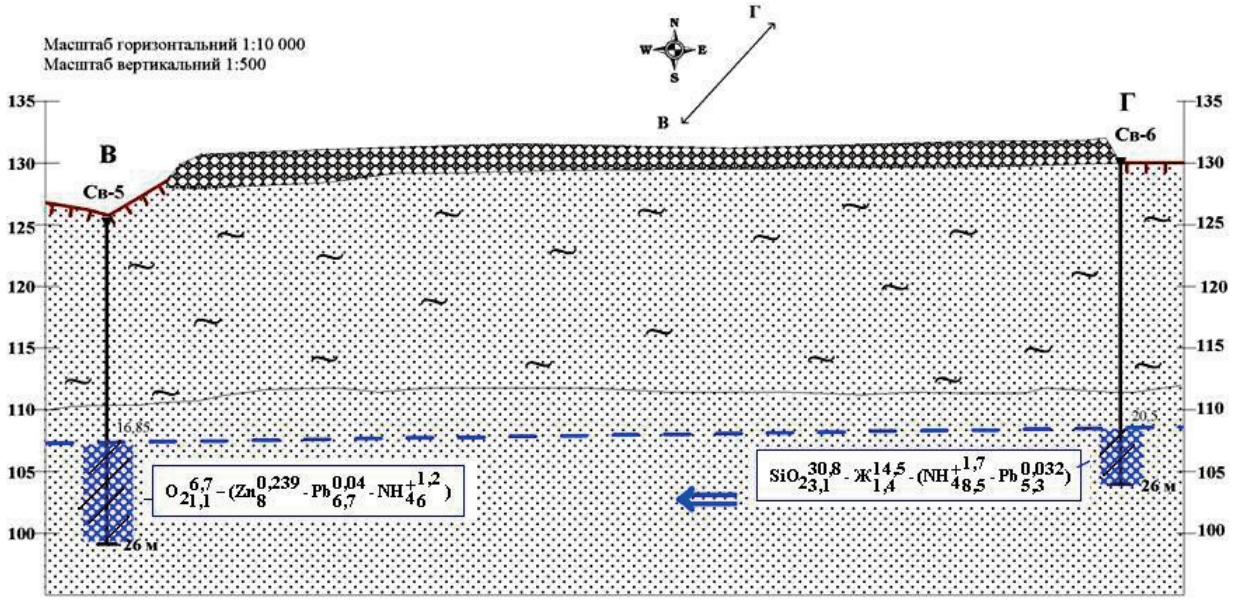

Рис. 5. Гідрогеологічний розріз в районі мулового поля № 2. Умовні позначення див. рис. 4.

ІІІ класу якості підземних вод, але так саме утричі перевищує фонове значення для ґрунтових вод регіону (0,1 мг/дм^3). Крім фосфатів, в ґрунтових водах біля мулових полів № 1 та 3 встановлені підвищені концентрацій Pb, Zn, нітритів (NO_2^-) та амонію (NH_4^+), які в 3–10 разів перевищують фонові рівні їх концентрацій у регіоні робіт. Концентрації найбільш поширених органічних забруднювачів ґрунтових вод, таких як феноли, нафтопродукти та ПАР, не перевищують фонових рівнів для ґрунтових вод регіону, це ж стосується і двох токсичних металів – Cr і Hg.

Варто зауважити, що підвищений вміст кременевої кислоти в ґрунтових водах району робіт є їх характерною особливістю (фон регіону – 16 мг/дм^3), а підвищення концентрацій Zn, Pb, фосфатів та нітритів, може здійснюватись не тільки внаслідок надходження елементів з мулових полів (рівень забруднення мулових вод Zn та Pb не значний), але і з забруднених важкими металами сільськогосподарських ґрунтів та через використання азотних і фосфорних мінеральних добрив.

У районі мулових полів № 2 режимні гідрохімічні дослідження виконувались за чотирма свердловинами, а в найближчому населеному пункті – за трьома колодязями (рис. 1).

За гідрохімічним складом ґрунтові води в районі мулових полів № 2 в 2011–2012 роках також практично не відрізнялись між собою. У свердловинах № 4, 5 (рис. 5) ґрунтові води належать до прісних (200–500 мг/дм^3) гідрокарбонатно-кальцієвого типу. Відношення іонів K^+ і Na^+ є природним, приблизно 1 : 10. За концентрацією гідрохімічних компонентів та значеннями гідрохімічних показників води цих свердловин можна віднести до ІІ класу якості.

У свердловинах № 6, 7 ґрунтові води прісні з підвищеною мінералізацією (500–1000 мг/дм^3) гідрокарбонатно-кальцій-магнієвого типу. В них фіксується перевищення нормативу загальної жорсткості (10 мг-екв./л), що зв'язане з підвищеними концентраціями іонів Ca^{2+} та Mg^{2+}. Перманганатна окиснюваність ґрунтових вод знаходиться на рівні нормативу для ІІІ класу якості – 6,0 мгO_2/л.

Стосовно концентрації головного компоненту забруднення мулових вод – фосфатів (PO_4^{3-}), то в ґрунтових водах біля мулових полів № 2 його середня концентрація змінювалась від 0,1 до 0,15 мг/дм^3, що значно менше нормативу (1,0 мг/дм^3) для ІІІ класу якості підземних вод, та відповідає фоновому значенню для ґрунтових вод регіону робіт (0,1 мг/дм^3). Перевищення регіонального фонового рівню концентрацій у ґрунтових водах біля мулових полів № 2 встановлено для Pb, Zn та амонію (NH_4^+) в 3–10 разів (рис. 5).

Концентрації найбільш поширених органічних забруднювачів ґрунтових вод, таких як нафтопродукти, феноли та ПАР, не перевищують регіональних фонових рівнів для ґрунтових вод, це ж стосується Cr і Hg.

У найближчому населеному пункті від мулових полів № 2 режимні дослідження ґрунтових вод в трьох колодязях показали, що їх якість нижча, ніж якість ґрунтових вод біля мулових полів № 2. Ґрунтові води на території села прісні з підвищеною мінералізацією (500–1000 мг/л) та слабо мінералізовані (1000–2000 мг/дм^3 – колодязь № 3 – 1440 мг/дм^3), гідрокарбонатно-сульфатно-кальцій-магнієвого типу, жорсткі (13–17 мг-екв./л). Вода в колодязях забруднена нітратами (NO_3^-), концентрація яких в 10–30 разів перевищує норматив для ІІІ класу якості підземних вод (10,0 мг/дм^3), та в 2011–2012 роках змінювалась від 148 до 239 мг/дм^3 за усередненого значення 179 мг/дм^3. Також для ґрунтових вод села характерним є підвищений вміст кремнієвої кислоти (SiO_2) – 12–14 мг/дм^3, що однак відповідає фоновим концентраціям для ґрунтових вод регіону (16 мг/дм^3).

Концентрація токсичних мікроелементів (Pb, Zn, Cr, Hg) у ґрунтових водах є меншою за їх норматив для ІІІ класу якості підземних вод, але для Pb та Zn перевищує їхній фоновий вміст для ґрунтових вод регіону в 5–7 разів. Концентрації найбільш поширених органічних забруднювачів ґрунтових вод, таких як нафтопродукти, феноли та ПАР, не перевищують фонових рівнів для ґрунтових вод регіону.

Забруднення ґрунтових вод нітратами і амонієм є характерною особливістю для населених пунктів сільської забудови. Вона формувалась протягом десятків і навіть сотень років від вигрібних та гнійних ям і туалетів, котрі закладались у кожному дворі без належної гідроізоляції.

Підсумовуючи вище наведені факти можна сказати, що забруднення ґрунтових вод навіть якщо і відбувається в результаті проникнення мулових вод у ґрунтові, то суттєво

не погіршує їхньої якості. Ґрунтові води біля мулових полів за гідрохімічними показниками та концентрацією компонентів належать до II–III класу якості підземних вод питного водопостачання і є "чистішими" ніж у навколишніх селах. Динаміка зміни концентрації гідрохімічних компонентів у ґрунтових водах має сезонний характер і є найменшою під час весняного гідрологічного максимуму і найбільшою в літній гідрологічний мінімум.

За результатами моніторингових гідрохімічних досліджень ділянки Гнідин можна дійти висновку, що екологічний стан ґрунтових вод біля мулових полів є стабільним. Мулові поля ділянки мають хорошу гідроізоляцію днищ і тому мінімально впливають на якість ґрунтових вод.

Геохімічні дослідження порід зони аерації. Породи зони аерації в районі розміщення мулових полів вивчено з метою оцінки можливого їх геохімічного забруднення внаслідок фільтрації через них забруднених мулових вод та атмосферних від забруднених ґрунтів. Вивчення літологічного складу порід зони аерації та відбір літохімічних проб із них виконано до глибин 25–38 м у процесі буріння гідрогеологічних свердловин (6 св.), які були пробурені безпосередньо біля мулових полів на забруднених ґрунтах (рис. 1). Проби порід зони аерації після проходження ґрунтового шару (0,5 м) відбирались під час буріння свердловин, поінтервально (через 3 м) з урахуванням літологічних різновидів порід. За результатами геолого-геохімічних досліджень порід зони аерації встановлено, що гідрогеологічний розріз в районі мулових полів доволі простий. Верхню частину його складають алювіальні глинисті піски жовтого кольору потужністю 3–18 м. Нижню – промиті кварцові піски від світло-жовтого до білого кольору потужністю 30 м і більше (алювіальні відклади верхнього палеогену – a^2P_{III}). Глибина залягання дзеркала ґрунтових вод коливається від 17 до 30 м і залежить від рельєфу та гідрогеологічних особливостей (техногенна депресія ґрунтових вод) території (рис. 4, 5).

Техногенна депресія ґрунтових вод утворилась в результаті видобутку піску із піщаного кар'єру, розташованого в 250 м західніше від мулових полів № 3 (рис. 4). Глибина кар'єру складає 34 м, і дно сухе. Ґрунтові води в днищі кар'єру знаходяться на глибині 0,4–0,7 м. Наявність депресійної гідрогеологічної западини в районі мулових полів № 1, 3 створює надзвичайно вигідні умови для контролю гідрохімічного стану ґрунтових вод, оскільки усі ґрунтові води з найближчих околиць, в тому числі і від мулових полів, стікаються в цю депресійну западину.

Аналіз результатів досліджень порід зони аерації показав, що поблизу мулових полів ці породи не забруднені важкими металами. Концентрація хімічних елементів у них на рівні флуктуацій природного фону. Виключенням є підвищена концентрація Hg, Ag і Cr у верхніх пробах двох свердловин № 1 і 4 (рис. 4). Вміст Hg у суглинистому матеріалі цих проб складає 0,08 мг/кг за регіонального фонового значення 0,035 мг/кг, Ag – 0,06 за фонового значення 0,03 мг/кг, а Cr – 105 (тільки в св. № 1) за фонового 50 мг/кг. В інших пробах порід зони аерації аномальні концентрації елементів не зафіксовані, а середній їх вміст у літологічних різновидах порід (піски глинисті та піски кварцові) близький до значення регіонального фону для цих порід (табл. 2). Зважаючи на несистемність забруднення верхнього шару порід зони аерації під забрудненими ґрунтами, можна припустити, що зафіксовані підвищені концентрації Hg, Ag і Cr в двох пробах утворились у результаті потрапляння забрудненого ґрунту в пробу під час шнекового буріння.

За результатами геолого-геохімічних досліджень порід зони аерації в районі розміщення мулових полів можна зробити висновок, що ці породи навіть поблизу мулових полів не забруднені важкими металами. Концентрація хімічних елементів у них знаходиться на рівні флуктуацій природного фону. Можливо, забруднення порід зони аерації відбувається безпосередньо під муловими полями.

Висновки. 1. Джерелом забруднення навколишнього природного середовища ділянки є мули та мулові води мулових полів. За складом забруднення можна розділити на гео- та гідрохімічне. Геохімічне забруднення мулів створюють Ag, Cd, Hg, Sn, Cr, Cu, Pb, Zn, концентрація яких в 10–300 разів перевищує їхній фоновий вміст у ґрунтах району робіт. Геохімічна асоціація Ag–Cd–Hg–(Sn–Cr–Cu–Pb–Zn), є індикатором забруднення, спричиненого мулами в ґрунтах і породах зони аерації ділянки робіт.

Гідрохімічне забруднення мулових вод створюють фосфати (PO_4^{3-}), амоній (NH_4^+), нітрити (NO_2^-), кремнієва кислота (SiO_2), концентрація яких у 50–1000 разів перевищує їх норматив для поверхневих вод питного водопостачання III класу якості (ДСТУ 4808. 2007). Також характерною особливістю цих вод є їх надзвичайно висока перманганатна окиснюваність, яка перевищує нормативну в 10–50 разів та висока концентрація іонів калію (K^+), яка в 50 разів перевищує фонову. Гідрохімічна асоціація фосфати–амоній–нітрити, є індикатором забруднення, спричиненого муловими водами в ґрунтових та поверхневих водах ділянки робіт.

2. Забруднення ґрунтів ділянки пов'язане із застосування забруднених мулів стічних вод в якості біологічних добрив на сільськогосподарських землях до 1979 року. За сумарним показником забруднення рівень забруднення ґрунтів агроландшафтів ділянки змінюється від фонового до надзвичайно небезпечного. З 1995 по 2011 рік геохімічний склад забруднення ґрунтів та рівень концентрації елементів забруднення (Ag, Cd, Hg) в межах виділених аномалій практично не змінився, змінилась тільки конфігурація та площа полів забруднення, тобто природного самоочищення ґрунтів від важких металів в агроландшафтах не відбувається, або ж воно проходить надзвичайно повільно.

3. Режимні дослідження ґрунтових вод в районі мулових полів ділянки показали, що за гідрохімічним складом та концентрацією компонентів вони належать до II–III класу якості підземних вод питного водопостачання (ДСТУ 4808, 2007) і є більш якісними, ніж у найближчому населеному пункті, де вони забруднені нітратами. Концентрація головних компонентів забруднення мулових вод (фосфати, амоній, нітрити) у ґрунтових водах біля мулових полів інколи перевищує їхній фоновий вміст для ґрунтових вод регіону в 2–5 разів.

Загалом, екологічна ситуація в ґрунтових водах біля мулових полів є стабільною. Мулові поля тут мають хорошу гідроізоляцію днищ і тому їх вплив на ґрунтові води є мінімальним.

4. Породи зони аерації біля мулових полів не забруднені важкими металами. Концентрація хімічних елементів у них на рівні флуктуацій природного фону. Можливо, забруднення порід зони аерації відбувається безпосередньо під муловими полями.

Надійшла 19.09.2013

Література

1. *ГОСТ Р 17.4.3. 07-2001* "Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений".
2. *Григорян С.В., Саєт Ю.Е.* Геохімічні методи при рішенні деяких екологічних завдань. // Радянська Геологія. – 1980.– № 11. – С. 94–107.
3. *Державні* санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" ДСанПіН 2.2.4-171-10 чинний наказом МОЗ Укр. № 400 від 12.05.2010 року. Зареєстрований в Міністерстві юстиції України 01.07.2010 р. №452/17747.
4. *ДСТУ 4808:2007* "Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання". – Вид. офіц.– К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
5. *Методичні* вказівки по оцінці ступеня небезпеки забруднення ґрунту хімічними речовинами. – М., 1987.
6. *Санитарные* нормы допустимых концентраций химических веществ в почве САН ПиН 42-128-4433-87 / Министерство здравоохранения СССР. – М., 1988.
7. *Саєт Ю.Е. та ін.* Геохімія навколишнього середовища.– М. : Недра, 1990.

Клос В.Р., Жовинский Э.Я., Акинфиев Г.А., Амашукели Ю.А. Эколого-геохимические исследования влияния иловых полей сточных вод на окружающую среду прилегающих территорий. По результатам геохимических исследований илов, почв, пород зоны аэрации, иловых и грунтовых вод участка Гнидын определены масштабы влияния иловых полей на эколого-геохимическое состояние окружающей среды прилегающих районов.
Ключевые слова: екологія, иловые поля, почва, зона аэрации.

Klos V.R., Zhovinsky E.Ya., Akinfiiev G.A., Amashukeli I.A. Ecological and geochemical studies of the effect of sewage sludge fields on the environment of surrounding territories. According to the results of geochemical studies of sludge, soil and rocks of the aeration zone, sludge and groundwater area of "Gnidyn" defines the scope of influence of sludge fields on ecological and geochemical environment of surrounding areas.
Keywords: ecology, sludge fields, the soil, the unsaturated zone.