

УДК 504.4

**Т.Ф. ЯКОВИШИНА**, канд. с-г. наук, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», м. Дніпропетровськ, Україна

**Н.В. СПІЛЬНИК**, аспірант кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», м. Дніпропетровськ, Україна

## ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ ВІДВАЛУ ШЛАКУ СИЛІКОМАРГАНЦЮ НА РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТОВОМУ ПРОФІЛІ

Проведена екологічна оцінка впливу відвалу гранульованого шлаку силікомарганцю на ґрунт. Встановлено тип ґрунту з урахуванням антропогенного навантаження. Вивчено розподілення важких металів по ґрунтовому профілю з урахуванням їх рухомості. Розглянуто фактори, які забезпечують буферність ґрунту щодо забруднення важкими металами, а саме, вміст гумусу, глинистої фракції, карбонатів кальцію, рН.

**Ключові слова:** силікомарганцевий шлак, ґрунти, важкі метали, профіль.

### Постановка проблеми

Внаслідок втілення новітніх розробок науково-технічного прогресу у гірничовидобувній, металургійній та будівельних галузях народного господарства людина все активніше втручається в природні процеси, що відбуваються в біосфері, порушуючи біогеохімічні цикли токсичних елементів, серед яких особливо небезпечними є важкі метали (ВМ). Вміст ВМ в ґрунтах, зайнятих під промислову діяльність, зумовлюється окрім факторів ґрунтоутворення, які визначають процеси розчинності і осадження, міграції, акумуляції та перерозподілу токсикантів у ґрунтовому профілі, ще й ступенем антропогенного впливу. Зазвичай на поверхні ґрун-

тів, прилеглих до промислових підприємств, складають малотоксичні відходи, переважно четвертого класу небезпеки. Утворення великих акумулятивних форм техногенного рельєфу (відвали, гідровідвали, шламонакопичувачі) призводить до негативного впливу на навколишнє природне середовище, і, насамперед, на ґрунт, який проявляється у руйнуванні рельєфу і втраті фітоценозу; перезволоженні та порушенні повітряного режиму; розповсюдженні забруднювачів, що містяться у відвалах, з вітровою та водною ерозією по поверхні; а також міграції токсикантів по ґрунтовому профілю за рахунок вимивання їх атмосферними опадами.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Вивченню вмісту ВМ і мікроелементів у ґрунтах і ґрунтотворних породах присвячені роботи В.А. Ковди, А.П. Виноградова, І.Г. Важеніна та інші. Закономірності розподілення ВМ висвітлені в роботах А.І. Фатеева, а саме, встановлено, що тип водного режиму, карбонатність, забезпеченість гумусом з перевагою в його складі малорухомих гумінових кислот, насиченість основами зумовлюють акумуляцію металів в ґрунтах Степу України [1]. Механізм буферної системи ґрунту стосовно ВМ детально

розглянуто в роботах Г.В. Мотузової [2-3] і Р.С. Трускавецького [5], а В.Б. Ільїним здійснена його кількісна оцінка [5]. Запропоновано декілька класифікацій перетворених під впливом антропогенного фактору ґрунтових профілів залежно від ступеня техногенного навантаження на ґрунт В.І. Терентьевим та П.А. Сухановим [6], Л.В. Єстеревською [7] та Р.М. Панасом [8]. Ґрунтовим інститутом ім. В.В. Докучаєва РАН вважається за доцільне техногенні поверхневі утворення відокремлювати від ґрунту, отже описувати і класифікувати окремо. Проте виникає проблема визначення впливу акумулятивних техногенних нане-

сень на вміст ВМ в антропогенно перетвореному ґрунті та вторинному забрудненні

навколишнього природного середовища за рахунок їх міграції по ґрунтовому профілю.

### Мета роботи

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей міграції та розподілу ВМ в ґрунтовому профілі – хемозему, який сформувався на основі чорнозему звичайного шляхом складування на його поверхні гранульованих шлаків силікомарганцю. Вирішення

поставленого питання стане основою для розробки методів з детоксикації ВМ та відновлення екологічних функцій техногенно забрудненого ґрунту, що дасть можливість подальшого його використання з дотриманням норм екологічної безпеки.

### Методи досліджень

Зразки ґрунту відбирали через кожні 10 см вдовж ґрунтового профілю. В ґрунтових зразках методом атомної абсорбції визначали водорозчинні та рухомі форми ВМ у

витяжці ААБ ( $pH$  4,8), а також валовий вміст після кислотної обробки на атомно-абсорбційному спектрофотометрі.

### Результати досліджень

Згідно класифікації, яку запропонував Ґрунтовий інститут ім. В.В. Докучаєва РАСГН, техногенні поверхневі утворення, представлені гранульованими шлаками силікомарганцю, за морфологічною будовою насипної товщі, штучним походженням, та хімічним складом відносяться до артифіндустратів – нетоксичного матеріалу відвалів промислової переробки природних матеріалів з групи артифабрикатів, що здебільшого залягають на поверхні частково порушеного ґрунту, який представлений хемоземом, що сформувався на основі зонального ґрунту Північного Степу України – чорноземі звичайному, за умов осадження викидів ВМ на протязі більш ніж 40 років від ПАТ “Нікопольський завод феросплавів”, консервування знятого ґрунту та розкритих порід при подальшому видобутку корисних копалин, міграції токсикантів зі стихійного відвалу гранульованих шлаків силікомарганцю. Товщина шару техногенних поверхневих утворень сягає від 0,1 до 3,0 м. Ґрунт, що вивчався згідно класифікації В.І. Терентьєва та П.А. Суханова (1996), відноситься до другої генерації специфічних неґрунтових поверхневих неприродних утворень і представлений неоземом, Л.В. Єстеревською (1987) та Р.М. Панасом (1992) за типом – хемозем, підтипом – степовий, родом – чорноземний, літологічною серією – лесовид-

ний, видом – малогумусний, різновидністю важкосуглинковий.

Зональний ґрунт Північного Степу України – чорнозем звичайний малогумусний слабкоструктурований важкосуглинковий утворився за умов недостатнього атмосферного зволоження на однорідних важко суглинкових іловато-крупнопилуватих лесах під різнотравно-ковило-типчачовою рослинною асоціацією на водосхилах та їх схилах. Середня глибина скіпання з 10% HCl 56 см, виділення карбонатів з 51-79 см, в середньому 67 см, білозірка з 80-110 см. Наявність карбонатів у вигляді білозірки, яка залягає нижче гумусового шару, перешкоджає міграції ВМ по ґрунтовому профілю, адже утворені за реакцією обміну карбонати ВМ мають низьку розчинність ( $CdCO_3$  –  $2,8 \cdot 10^{-6}$ ,  $PbCO_3$  –  $1,1 \cdot 10^{-5}$ ,  $CuCO_3$  –  $2,5 \cdot 10^{-10}$ ,  $MnCO_3$  –  $1,8 \cdot 10^{-11}$  г/100 г води), чому також опосередковано сприяє недостатнє зволоження (річна норма опадів 430-440 мм, а за вегетаційний період – 235-245 мм відповідно).

Материнська порода, яка представлена лесовидними суглинками, характеризується бурувато-пилуватим забарвленням та значною пористістю. Виступаюча джерелом фонові концентрації металів ґрунтотворна порода чорнозему звичайного містить: Fe – 20333,0; Pb – 12,0; Zn – 63,0; Mn – 605,0; Cu – 11,5; Co – 18,0; Mo – 3,9; Sr – 81,0; Ni – 34,0 мг/кг [1]. Вміст ВМ у ґрунтотворних породах підвищується у більш важких за гранулометричним складом. За даними ме-

ханічного аналізу маси, леси містять піщані фракції – часток розміром більшим за 0,05 мм – 0,8 %, крупного пилу – часток розміром від 0,05 до 0,01 мм – близько 35,0 %, фізичної глини – часток розміром менш ніж 0,01 мм – 32,5 %; таке співвідношення фракцій притаманно для важко-суглинкових великопилуватих ґрунтів, до яких відноситься і чорнозем звичайний. Стосовно фракційного розподілення слід зазначити, що найвищі концентрації ВМ зафіксовані у фракціях мулу та фізичної глини.

Мінеральна основа ґрунту представлена різноманітними оксидами, серед яких переважають окиси кремнію  $\text{SiO}_2$  – 76 %, а також  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – близько 15,5 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  понад 3,0 %. Наявність полуторних оксидів, в свою чергу, сприяє закріпленню катіонів  $\text{VM}^{2+}$  і тим самим перешкоджає їх міграції вниз по ґрунтовому профілю [5].

Поглинені основи в досліджуваному ґрунті представлені сполуками кальцію та магнію. Поглинений  $\text{Ca}^{2+}$  в гумусовому горизонті складає 27,9 – 31,2 мг-екв. на 100 г абсолютно сухого ґрунту, при цьому співвідношення між поглиненими  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  коливається в межах від 7,0 : 1,0 до 5,7 : 1,0. Переважання  $\text{Ca}^{2+}$  сприяє: по-перше, коагуляції ґрунтових колоїдів, закріпленню гумусових речовин, створенню агрономічно цінної структури ґрунтів, що в значній мірі поліпшує агрофізичні властивості; а, по-друге, підтримує фізіологічно зрівноважений ґрунтовий розчин, поліпшує умови життєдіяльності корисних ґрунтових мікроорганізмів [9], блокує надходження в рослини ВМ за рахунок високої буферності, яка забезпечує активне поглинання катіонів ВМ та обмін їх на катіони солей з ґрунтового розчину.

Не дивлячись на значну ступінь деградації вміст гумусу становив у шарі акумулятивних техногенних нанесень – 0,7 %, а в шарі – 20-30 см близько 2,1 % за І.В. Тюриним.

Взаємодія катіонів ВМ з органічною речовиною ґрунту відбувається за рахунок іонообмінних процесів, адсорбції на поверхні, хелатуванні, реакцій коагуляції та пептизації. Основними продуктами взаємодії виступають гумати, фульвати та хелатні сполуки. Утворенню хелатних комплексів сприяє наявність в структурі полімерних ланцюгів гумусових речовин функціональних груп, які беруть участь в координації

металів. Взаємодія ВМ з гумусовими речовинами може супроводжуватись появою як водорозчинних, так і, навпаки, слабко розчинних у воді сполук. Адсорбовані на поверхні ґрунтових колоїдів катіони ВМ здатні утворювати комплексні сполуки з фульвокислотами і в цій формі переходити в ґрунтовий розчин. Водонерозчинні гумінові кислоти ще активніше взаємодіють з ВМ та виводять їх з розчину в тверду фазу ґрунту. Згодом гумінові кислоти сорбуються вискодисперсними мінеральними часточками і, як наслідок, токсиканти закріплюються в їх плівках, що призводить до утворення мікроагрегатів.

Розчинність органомінеральних компонентів залежить від хімічної природи та співвідношення компонентів і визначається реакцією ґрунтового середовища. Гумінові кислоти в більшій мірі сприяють утворенню нерозчинних у воді сполук з ВМ в порівнянні з фульвокислотами, тому ґрунти з гуматним типом гумусу до яких відноситься і чорнозем звичайний мають значно вищу буферну здатність щодо закріплення металів.

Комплексоутворення ВМ з гумусовими кислотами відбувається за рахунок специфічної адсорбції, а саме, взаємодії катіону  $\text{VM}^{2+}$  з донорами електронів молекули гумусової кислоти. Найбільш вірогідні донори атоми О, N та донорні групи ОН є складовою таких функціональних груп гумінових кислот, як карбоксильна, фенольна і можливо кетонна та амінна.

Швидкість взаємодії ВМ з гумусовими кислотами визначається окисно-відновним потенціалом і стійкістю комплексів, які утворилися. Стійкість сполук важких металів підвищується з лужністю ґрунтового середовища, проте інтервали значень ( $I_g$ ) за Д.С. Орловим змінюються в широких межах.

Реакція ґрунтового середовища хемозему змінювалась від нейтральної до слабко лужної ( $pH$  7,4-7,9) і була взаємопов'язана з окисно-відновним потенціалом, що в сукупності визначає рухомість ВМ. Високі значення окисно-відновного потенціалу сприяють зниженню активності електронів у ґрунті, щільності електронної хмари і заряду ацидоїдів. Збільшення окисно-відновного потенціалу позначається на селективному поглинанні ґрунтом катіонів з меншою щільністю заряду. Високі значення окисно-відновного

потенціалу та лужна реакція ґрунтового середовища ініціює осадження катіонів  $\text{VM}^{2+}$  у вигляді слабо розчинних у воді оксидів та гідроксидів.

При вивченні розподілу  $\text{VM}$  по профілю (рисунок 1) хемозему слід зазначити, що слабо лужна реакція ґрунтового розчину, наявність органічної речовини, посушливий клімат та недостатнє зволоження, відносно високий рівень окисно-відновного потенціалу стримують міграцію токсикантів і призводять до їх накопичення у верхньому горизонті. При відносно невеликому шарі техногенних поверхневих утворень 10-15 см внаслідок комплексної дії метеорологічних факторів (значне коливання температур, періодичне зволоження і висушування, агресивний вітер) відбувається руйнування крупних конгломератів шлаку, отже  $\text{VM}$ , що входять до його складу, вимиваються до глибини 20-30 см, де їх більша кількість закріплюється карбонатами з поступовим зниженням вздовж ґрунтового профілю до глибини, інколи 1,5 м.

Мідь, яка здебільшого була представлена у двохвалентній формі, характеризувалась високою міграційною здатністю до 90 см вздовж ґрунтового профілю. В умовах слабо лужного середовища і високого значення окисно-відновного потенціалу  $\text{Mn}^{2+}$  легко переходив у  $\text{Mn}^{4+}$ , сполуки якого важкорозчинні, що, в свою чергу, сприяло акумуляції мангану в хемоземі. Вміст свинцю у досліджуваному ґрунті був завищений порівняно із зональним чорноземом звичайним, і пояснювався осадженням викидів від точкових джерел ПАТ "Нікопольський завод феросплавів" протягом більш ніж 30 років на поверхні ґрунту до складування шлаку.

Вважається, що фонові значення кадмію для чорнозему звичайного не повинні перевищувати 1,0 мг/кг, при нормі ГДК 3,0 мг/кг. В нашому випадку вміст  $\text{Cd}$  в шарі 0-5 см становив 0,2 мг/кг, а нижче 10 см - за межами визначення.

Для оцінки токсичності забруднених ґрунтів визначають рухомі форми  $\text{VM}$  – компоненти гетерогенної ґрунтової системи сполук хімічних елементів, а саме: речовини ґрунтового розчину; сполуки із складу твердих фаз ґрунту, що знаходяться в стані динамічної рівноваги з хімічними елементами ґрунтового розчину [2]. Рухомі форми  $\text{VM}$  можуть розчинитися кореневими ексудатами з рН 4,8 і поглинатися рослинами у зв'язку з чим становлять загрозу акумуляції в трофічних ланцюгах.

Рухомість  $\text{VM}$  у чорноземних ґрунтах Північного Степу України зазвичай незначна і рідко сягає 1,0 % від валових кількостей. Вміст рухомих форм  $\text{VM}$  у хемоземі знаходився у вище зазначених межах (рисунок 1), що свідчило про надійне закріплення катіонів  $\text{VM}^{2+}$  за рахунок буферної здатності ґрунту, і, як наслідок, запобігання вторинного забруднення через вимивання в ґрунтові води та перешкоджання поглинанню кореневою системою рослин, а отже й подальшій міграції токсикантів по трофічним ланцюгам.

Співвідношення між валовим вмістом, рухомими формами та наявністю  $\text{VM}$  у ґрунтового розчині зумовлюється реакціями сорбції – десорбції, осадження – розчинення, іонного обміну, комплексоутворення, на які істотний вплив здійснюють: реакція ґрунтового середовища, запаси гумусу, наявність глинистих мінералів, полоторних оксидів, карбонатів кальцію.

### Висновки

1. За ступенем антропогенного навантаження порушений внаслідок складування шлаку силікомарганцю ґрунт можна віднести до хемозему за Л.В. Єстеревською та Р.М. Панасом або неозему за В.І. Терентьевим та П.А. Сухановим з техногенними поверхневими утвореннями у вигляді артііндустратів.

2. Міграцію  $\text{VM}$  в порушеному ґрунті стримують слабо лужна реакція ґрунтового розчину, наявність органічної речовини, посушливий клімат та недостатнє зволоження,

відносно високий рівень окисно-відновного потенціалу.

3. Співвідношення між валовою, рухомою та водорозчинною формами  $\text{VM}$  у хемозема відповідало рівню зонального ґрунту – чорнозему звичайному.

Напрямки подальших досліджень потрібно зосередити на детоксикації  $\text{VM}$  в ґрунті з метою переведення їх в менш токсичні форми та запобіганні вторинного забруднення атмосферного повітря шляхом пилоутворення за рахунок закріплення техногенних по-

верхневих утворень плівками та кореневою системою рослин.

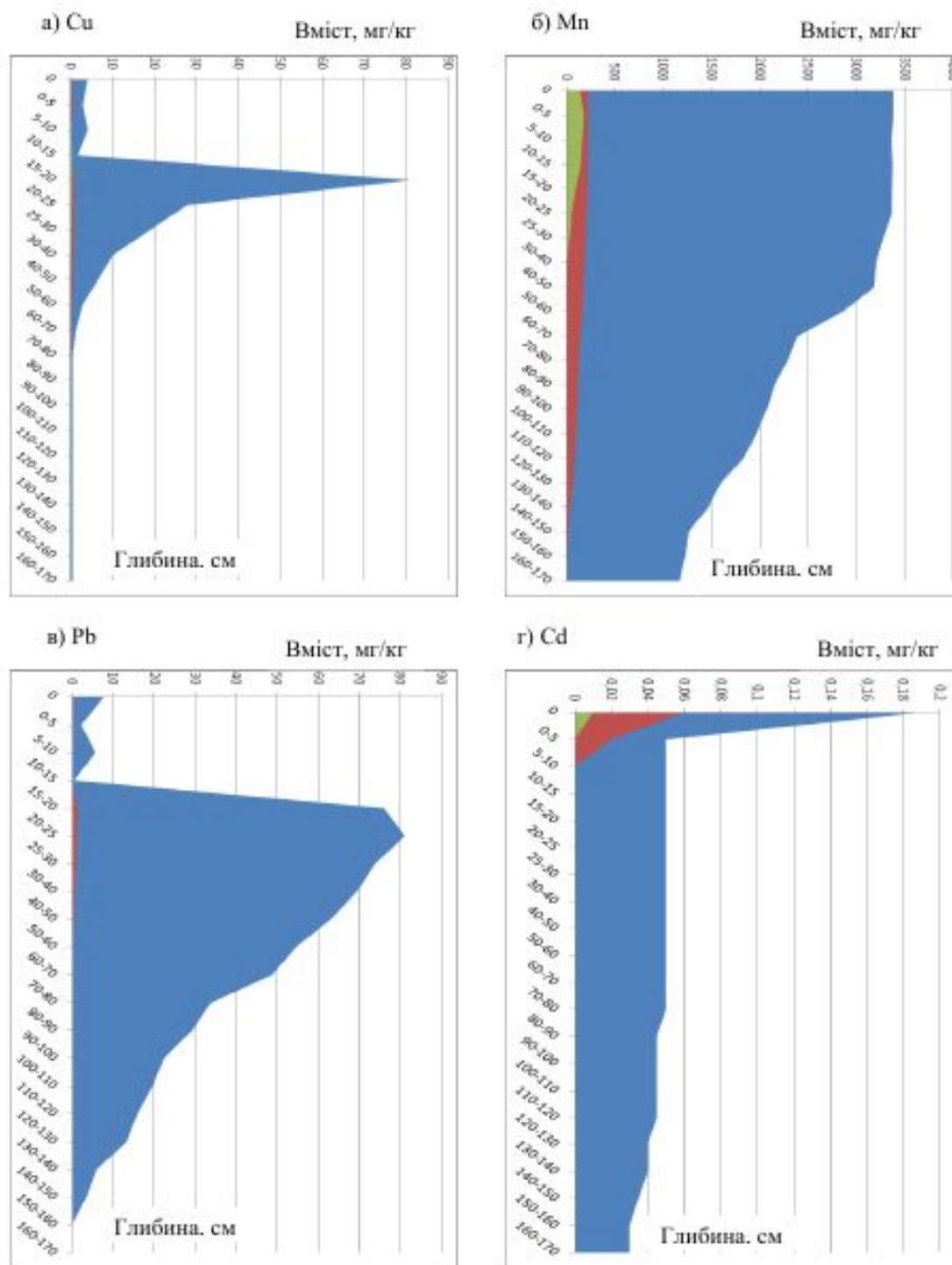


Рисунок 1 – Розподілення ВМ по ґрунтовому профілю:

■ – валовий вміст; ■ – рухомі форми; ■ – водорозчинні форми

#### Перелік посилань

1. Фатєєв А.І. Фоновий вміст мікроелементів в ґрунтах України / Фатєєв А.І., Пашенко Я.В., Балюк С.А. – Харків : Друкарня № 13, 2003. – 117 с.
2. Мотузова Г.В. Природа буферності почв к зовнішнім хімічним впливам / Г.В. Мотузова // Почвоведение. – 1994. – № 4. – С. 46-52.

3. Мотузова Г.В. Экологический мониторинг почв / Г.В. Мотузова, О.С. Безуглова. – М. : Гаудеамус, 2007. – 237 с.
4. Трускавецький Р.С. Буферна здатність ґрунтів та їх основні функції / Р.С. Трускавецький. – Харків: Нове слово, 2003. – 225 с.
5. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам / В.Б.Ильин // Агрoхимия. – 1995. – № 10. – С. 109-113.
6. Тереньев В.И. Классификация нарушенных и рекультивированных земель и других непочвенных поверхностных образований / В.И. Тереньев, П.А. Суханов // Биологическая рекультивация нарушенных земель : междунар. совещ., 26-29 августа 1996 г. : тезисы докл. – Екатеринбург, 1996. – С. 148-151.
7. Етеревская Л.В. Систематика и классификация техногенных почв / Л.В. Етеревская, М.Т. Донченко, Л.В. Лехциер // Растения и промышленная среда : сб. науч. тр. – Свердловск: УрГУ, 1984. – С. 14–21.
8. Панас Р. Класифікація техногенних ґрунтів: сучасні методичні підходи / Р. Панас, М. Маланчук // Геодезія, картографія та аерофотознімання. – 2009. – Вип. 72. – С. 122-127.
9. Назаренко І.І. Ґрунтознавство: підручник / Назаренко І.І., Польчина С.М., Нікорич В.А. – Чернівці, 2003. – 400 с.

*Стаття надійшла до редколегії 26.04.2013 р. українською мовою.  
Стаття рекомендована членом редколегії канд. біол. наук О.О.Скрипником.*

**Т.Ф. ЯКОВИШИНА, Н.В. СПИЛЬНИК**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»,  
г. Днепропетровск, Украина*

#### **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОТВАЛА ШЛАКА СЕЛИКОМАРГАНЦА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРУНТОВОМ ПРОФИЛЕ**

Проведена екологічна оцінка впливу отвала гранульованого шлака силікомарганця на ґрунті. Встановлено тип ґрунту з урахуванням антропогенної навантаження. Вивчено розподіл важких металів по ґрунтового профілю з урахуванням їх мобільності. Розглянуті фактори, які забезпечують буферність ґрунту до забруднення важкими металами, а саме, вміст гумусу, глинистої фракції, карбонату кальцію, рН.

*Ключевые слова:* селикомарганцевый шлак, почва, тяжелые металлы, профиль.

**T.F. YAKOVYSHYNA, N.V. SPILNYK**

*SHEI “Pridneprovsk state academy of building and architecture”, Dnipropetrovsk, Ukraine*

#### **ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF THE SiMn SLAG HEAP TO THE HEAVY METALS DISTRIBUTION OF THE SOIL PROFILE**

Environmental impact assessment of the SiMn slag heap to the soil has been conducted. The soil type has been determined according to the anthropogenic stress. The distribution of heavy metals in soil profile based on their mobility has been studied. The factors of the soil buffering, as humus content, clay fraction, carbon calcium, pH for the soil contamination by the heavy metals have been showed.

*Keywords:* SiMn slag, soil, heavy metals, profile.