

УДК 577.476

В.І. Козловський

ВАЖКІ МЕТАЛИ В ЕКОСИСТЕМАХ ТЕХНОГЕННО ПОРУШЕНИХ ТЕРИТОРІЙ ЯВОРІВСЬКОГО РОДОВИЩА СІРКИ (ПЕРЕДКАРПАТТЯ)

Козловський В.І. Тяжелые металлы в экосистемах техногенно нарушенных территорий Яворовского месторождения серы (Предкарпатье) // Науч. зап. Гос. природоведч. музея. – Львов, 2009. – Вып. 25. – С. 99-110.

Определено содержание Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Sr, S в почвах и растениях техногенных ландшафтов Яворовского месторождения самородной серы. За исключением Mn, содержание изученных элементов в почвах не превышает кларковых значений и существующих в Украине предельно допустимых концентраций. Концентрация Mn находится в пределах от значений ниже кларковых до величин в 2-3 раза выше кларка. Содержание элементов в растениях не превышает средних значений для растительности суши.

Kozlovskyy V.I. Heavy metals in ecosystems of man-caused area of Yavoriv open-cast sulfur mining (Cisicarpathian region) // Proc. of the State Nat. Hist. Museum. – Lviv, 2009. – 25. – P. 99-110.

Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe Sr, S content is measured in soils and plants of man-caused area of Yavoriv open-cast sulfur mining. Except Mn, the content of investigated elements is below clarke level and ukrainian boundary concentrations for heavy metals in soils. The Mn concentrations are fixed on range from clarke level to 2-3 times above clarke level. Metal content in plants is established on the average level for mainland flora.

Наприкінці ХХ століття видобуток самородної сірки став нерентабельним через збільшення обсягів добування супутньої сірки внаслідок очищення нафти і газу із підвищенням її вмістом. Таким чином виробництво сірки на сьогодні не залежить від попиту, а визначається обсягом видобутих енергоносіїв. В результаті найбільші у світі сіркодобувні підприємства Польщі (Махув, Пясечно) та України (Роздільське, Подороженське, Яворівське) опинилися перед необхідністю закриття та відновлення порушених земель.

Одночасно з забрудненням та механічним порушенням природних екосистем в процесі розробки корисних копалин відкритим способом на поверхню виносяться гірські породи, які можуть різко відрізнятися від материнських за своїми хімічними та фізичними властивостями. В нових геохімічних умовах середовища, навіть після усунення наслідків впливу відходів виробництва, процеси відновлення природних екосистем можуть йти іншим нехарактерним для цієї природної зони шляхом. Тому, з'ясування екологічної ситуації на порушених територіях є першочерговим завданням для формування стратегії відновлення природного середовища.

Знання фізико-хімічних властивостей та елементного складу винесених на поверхню гірських порід є важливим також з точки зору використання відновлених ландшафтів. Це пов'язано з тим, що хімічний склад поверхневих вод, ґрунтів, рослин, продуктів с/г виробництва буде відображати хімічні особливості винесених на поверхню гірських порід, і, за умов високого вмісту хімічних елементів та сприятливих геохімічних умов для накопичення, можливе їх перевищення у природному середовищі та продуктах с/г виробництва порівняно з існуючими гранично допустимими концентраціями (ГДК).

Метою дослідження було з'ясування вмісту хімічних елементів (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Mn, Sr, S) у гірських породах, ґрунтах та рослинах на території Яворівського родовища сірки і оцінка можливих наслідків для природного середовища.

Об'єкти і методика досліджень

Об'єкти дослідження знаходяться на території техногенного ландшафту Яворівського ДГХП „Сірка”, сформованого протягом 1970-1994 рр. внаслідок розробки родовища сірчаної руди. Зразки відбирали з урахуванням особливостей технологічного процесу добування сірки.

Гірничо-геологічні дослідження свідчать, що самородна сірка в Передкарпатті знаходиться в горизонті ратненських вапняків і залягає на глибині 7.5-120 м. Покривні породи родовища представлені в основному третинними і четвертинними відкладами [13]. Саме ці відклади і складували у відвали в процесі добування сірчаної руди відкритим способом (відвали № 1, 2, 3, гідровідвал). Розкритий в кар'єрі поклад руди транспортували до переробного комплексу. Сірчана руда – це вапняк, в якому є включення чистої сірки. Вміст сірки в руді – близько 25%. Для збагачення руду подрібнювали і разом з водою подавали у флотомашины, де сірчана піна містила вже 60-70% сірки. Відходи флотації – частинки вапняку з водою – перекачували у хвостосховище, де тверді частинки осаджувались, а вода відстоювалась і поверталась у технологічний процес (хвостосховище флотації). Сірчаний концентрат транспортували в автоклави, де, використовуючи водяну пару (з додаванням кальцинованої соди, триполіфосфату натрію і гасу), виплавляли сірку. Хвости виплавки переправляли у накопичувач (хвостосховище виплавки). На території підземної виплавки сірку добували шляхом плавлення її гарячою водою в горизонті залягання з відкачуванням розплаву на поверхню через свердловини.

З огляду на значне рекреаційне та екологічне значення утвореного на місці сіркодобувного кар'єру штучної водойми (Яворівське озеро), також були проведені дослідження в межах берегової смуги новоствореного озера.

Для опису ґрунтів техногенних ландшафтів застосовували класифікацію В.М. Курачова та В.А. Андроханова [8]. Відібрані за генетичними горизонтами зразки висушували за кімнатної температури. Аналітичній обробці піддавали дрібнозем (фракція < 1.0 мм). Актуальну кислотність (рН) визначали потенціометрично у водній витяжці, використовуючи співвідношення ґрунт : розчин 1:2.5; гумус – за Тюрнімом із спектрофотометричним закінченням [12]. Рухомі форми металів визначали після екстракції у ацетатно-амонійному буфері (рН 4.8) [10].

Підготовку ґрунтових зразків до аналізу на валовий вміст важких металів (ВМ) здійснювали обробкою попередньо прожареного за 450°C зразка ґрунту сумішшю HCl та HNO₃ у співвідношенні 3:1. Сірку визначали ваговим методом після розчинення наважки ґрунту в суміші NaNO₃ + HNO₃ (100 г NaNO₃ + 350 мл HNO₃ доводять до 1 л дистиллятом), випаровуванні на електричній плитці до сухого залишку та спалювання в муфелі за 450°C [3].

Вміст ВМ у рослинах визначали в середній пробі. Середню пробу утворювали, залежно від маси особин, із 3-5 – 10-15 рослин. Проби повітряно сухого рослинного матеріалу озолляли за температури 450°C. Одержану золу після зважування розчиняли розведеною HNO₃ [10].

Метали визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С115М1 у пропан-бутановому полум'ї з використанням дейтерієвого коректора неселективної абсорбції. Визначення проводили у трьох повторностях. Відносна похибка за $P=95\%$ не перевищувала 7%.

Результати досліджень та їх обговорення

У межах техногенних ландшафтів Яворівського ДГХП „Сірка” ґрунтовий покрив сформований просторовими комбінаціями ґрунтів: зональних (лучні, лучно-болотні, дерново-слабопідзолисті); біогенно-нерозвинутих (ембріоземів), що формуються на рихлих породах з достатньою кількістю фракції фізичної глини та техноземів нерозвинутих [9]. Загальною особливістю ембріоземів на території дослідження є малопотужний приповерхневий органогенний горизонт. Переважно важкий гранулометричний склад гірських порід (глини, суглинки) уповільнює процеси диференціації ґрунтових розрізів ембріоземів й інтенсивність міграції елементів вниз по профілю. Отже, існує тенденція до накопичення елементів у верхньому біогенному горизонті ґрунту.

За величиною актуальної кислотності досліджувані ембріоземи поділяються на дві категорії: сильнокислі та середньолужні. До середньолужних належать ґрунти відвалів, хвостосховищ флотації і плавки сірчаної руди (рН 7.5-8.1), до сильнокислих – ембріоземи території підземної виплавки сірки (рН 2.8-3.1), де після рекультивації рівень кислотності ґрунту вже наближається до зональних показників (рН 4.5-5.0). Таким чином, низький рівень кислотності ґрунтів, за винятком техноземів території підземної виплавки сірки, не сприяє рухливості металів.

Формування ґрунтового покриву в межах обстежених ділянок відбувається в умовах високого окислювально-відновного потенціалу ґрунтового розчину. Ознак різкої зміни окисно-відновного потенціалу в межах досліджених ґрунтових профілів не виявлено, за винятком колишнього хвостосховища флотації, де морфологічні ознаки ґрунтового профілю і запах сірководню у горизонті D свідчать про різке зниження окисно-відновного потенціалу та формування відновних умов ґрунтового поглинального комплексу. В умовах відновного сірководневого середовища елементи, рухомі в окислювальному та глеєвому (безсірководневому) середовищах, осаджуються у вигляді сульфідів. Халькофільні елементи та елементи групи заліза відновлюються до двохвалентних і утворюють практично нерозчинні сульфіди або дуже слабозчинні гідросульфіди (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Hg, Fe, Mn, Cd та ін.). Вираженої диференціації досліджуваної групи металів на сірко-водневому геохімічному бар'єрі у середній частині ґрунтового розрізу, закладеного на території хвостосховища не виявлено, що, очевидно, пов'язано із незначним терміном формування ґрунту, недостатнім для утворення повноцінно диференційованих ґрунтових профілів. З цієї ж причини достовірних відмінностей в концентраціях металів елювіальної (вододіл), транслювіальної (верхня частина схилу) та трансаккумулятивної (нижня частина схилу) частини ландшафту досліджуваної території також не виявлено.

З часом, в процесі розвитку ґрунтового покриву існуючі ґрунтово-геохімічні умови (тенденція до накопичення органічної речовини і проникнення її в глибші горизонти, слабка аерація, важкий механічний склад, висока водоутримуюча

здатність ґрунту) можуть бути сприятливими для процесів оглеєння і формування відновних умов ґрунтового-поглинального комплексу.

На території родовища було встановлено вміст металів (Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Fe, Sr; валові, рухомі форми) і сірки у ґрунтах (табл. 1, 2) і надземній частині рослин-домінантів та едифікаторів, які формують рослинний покрив у екосистемах Яворівського родовища сірки (табл. 3).

Таблиця 1

Вміст хімічних елементів у ґрунтах Яворівського родовища сірки^{1/}, 07. 2003 р.

Генетичний горизонт, см	pH (H ₂ O)	C _{орг.} , %	Cu	Pb	Cd	Zn	Mn	Fe	Sr	S мг/г
			мкг/г повітряно сухого ґрунту							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Відвал № 1										
ембріозем гумусовоаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{2/}										
A 0.3-2(4)		2.50	26/1.1	18.7/3.2	0.94/0.12	68/5.0	938/189	32844/54	53	3.4
AB 2(4)-6	7.73	1.22	36/1.6	18.7/4.0	-/0.16	72/3.9	1173/216	35190/189	110	2.3
D ₁ 6-45	7.90	0.58	30/1.6	21.3/3.2	-/0.20	60/1.5	845/153	35190/117	69	0.3
D 245-80	7.98	0.48	20/1.3	17/2.4	0.85/0.16	54/1.5	845/198	32375/153	68	<0.1
ембріозем органоаккумулятивний дерновий карбонатний важкосуглинковий ^{3/}										
A 0.1-1(3)	7.64	1.94	44/0.8	22.1/4.0	-/0.16	76/5.6	798/189	40351/99	75	3.0
D 1(3)-6(8)	7.93	1.04	44/1.3	8.5/1.6	-/0.16	52/3.9	798/198	35190/189	98	2.1
D ₁ 6(8)-65	8.01	0.84	34/1.0	16.2/3.2	-/0.16	66/2.0	798/225	37536/180	98	2.8
ембріозем органоаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{4/}										
aD 0.5-6	7.80	1.59	36/1.1	21.3/4.0	-/0.20	64/6.4	891/180	34721/135	71	3.0
D 6-35	7.91	0.99	44/1.8	11.1/4.0	-/0.16	60/4.1	751/216	32375/189	83	3.5
I похов.35-50	7.47	0.15	6.8/0.6	10/2.4	-/0.08	15/0.7	153/23	4692/9	21	0.3
Відвал № 2										
ембріозем органоаккумулятивний карбонатний легкосуглинковий ^{2/}										
Da 0-0.2	8.05	1.92	26/1.2	12.8/4.0	-/0.30	60/8.7	1877/855	35659/144	100	3.2
D1 0.2-48	7.69	0.91	40/4.0	21.3/3.2	-/0.20	56/4.2	2346/630	39882/171	120	3.8
D2 48-55	8.33	1.10	30/0.6	16.2/3.2	-/0.04	50/4.5	563/342	41290/180	80	3.8
ембріозем органоаккумулятивний карбонатний легкоглинистий ^{3/}										
aD 0-0.2	7.96	2.43	34/1.0	19.6/2.4	-/0.04	64/8.8	1642/540	32375/108	120	13.5
D1 0.2-63	8.14	1.13	40/2.7	16.2/4.0	-/0.04	50/7.3	938/495	26744/201	160	6.7
D2 63-75	7.97	1.31	50/2.0	15.3/4.8	-/0.04	78/6.8	2815/630	34721/235	200	11.3
ембріозем органоаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{4/}										
aD 0-0.2	8.06	1.41	26/1.0	17/2.4	-/0.08	58/4.3	1079/324	33782/144	100	6.9
D1 0.2-40	8.15	0.89	36/1.7	19.6/2.4	-/0.04	58/4.1	985/333	32844/252	120	3.3
D2 40-45	8.47	0.07	4/2.0	11.1/2.4	-/0.04	6/0.7	41/36	3312/36	24	0.8
D3 45-81	7.91	0.71	32/2.0	18.7/2.4	-/0.04	52/2.7	704/243	36598/208	80	5.8
Відвал № 3										
ембріозем органоаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{2/}										
aD 0.1-1(3)	7.82	1.56	26/3.0	15.3/3.2	-/0.04	62/5.8	1408/585	38944/144	100	3.7
D1 1-29	7.95	0.86	34/2.2	6.8/4.0	-/0.12	56/2.9	1548/810	38474/201	140	2.2
D2 29-55	9.10	0.97	50/4.5	6.8/3.2	-/0.08	82/3.8	320/126	38944/144	80	3.6
ембріозем ініціальний органоаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{3/}										
aD 0.1-1	7.70	2.29	32/1.0	21.3/2.4	-/0.20	78/7.4	1877/495	38474/81	100	3.6
D1 1-59	8.00	1.13	34/3.0	11.1/2.4	-/0.20	68/5.1	2346/1080	32844/189	140	3.9
D2 59-70	8.08	0.81	38/2.0	16.2/4.0	-/0.20	74/5.9	7507/4500	31436/216	160	2.3

Закінчення таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ембріозем орґаноаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий ^{4/}										
aD 0.1-1(2)	7.84	1.52	36/0.9	17/1.6	-/0.16	80/5.3	1548/540	38005/144	80	3.2
D1 1-50	7.96	0.70	26/3.0	16.2/4.0	-/0.12	68/2.2	1173/252	34252/162	80	3.8
Гідровідвал										
центральна частина, ембріозем ініціальний карбонатний зв'язнопіщаний										
D 10.3-9	7.77	0.02	4.4/0.4	6/0.8	0.25/0.04	8.2/0.3	41/27	2484/45	26	0.7
D ₂ 9-65	8.12	0.01	3.8/0.7	5.5/0.8	0.13/0.04	71/0.4	59/18	1656/18	29	<0.1
периферійна частина, ембріозем орґаноаккумулятивний карбонатний зв'язнопіщаний										
Ad 0.3-5	7.52	0.36	10.2/1.0	8/2.4	0.5/0.04	16.5/1.5	135/32	4692/8	29	0.7
D 5-55	7.46	0.38	44/2.5	8/1.6	0.19/0.04	56/2.1	1380/36	31464/36	71	4.3
дамба, ембріозем орґаноаккумулятивний карбонатний важкосуглинковий										
AD 0.3-1.5	8.07	1.56	32/1.3	17/2.4	-/0.08	70/8.2	704/207	34252/118	60	7.1
D1 1.5-41	8.02	0.92	34/3.0	13.6/2.4	-/0.16	60/6.9	657/225	28621/235	100	7.3
D2 41-80	7.70	0.74	34/2.0	6.8/1.6	-/0.16	58/5.5	704/279	31436/171	100	7.8
Територія підземної виплавки сірки										
рекультивована ділянка, технозем недиференційований гумусогенний супіщаний										
A 0-31	4.57	0.33	5/1.0	13/0.8	-/0.08	19/0.5	65/18	5244/72	19	0.4
C 31-70	4.78	0.02	4/1.0	7.5/0.8	-/0.12	9.4/0.4	24/9	3036/18	20	0.5
центральна частина, ембріозем ініціальний зв'язнопіщаний										
D1 0-21	3.08	0.45	9/0.6	11/2.4	-/0.04	10.6/1.2	12/9	3036/378	23	4.9
D2 21-50	2.85	5.66	2/0.5	11/2.4	-/0.04	33/10.0	135/108	24012/8100	45	129
T 50-65	4.68	3.77	6.5/0.5	20/8.0	-/0.04	40/2.5	153/136	11040/201	32	12.0
Хвостосховище флотажі										
центральна частина, ембріозем орґаноаккумулятивний карбонатний супіщаний										
D1 0.5-13	7.54	0.15	4.5/1.0	10/4.0	-/0.04	14/3.1	259/117	3312/5	353	13.1
D2 13-20	7.60	0.30	6/1.5	8.5/5.6	-/0.08	18/4.3	240/99	2815/9	380	20.4
D3 20-25	7.65	0.18	3.8/1.2	8.5/4.8	-/0.08	12/3.3	220/117	2815/9	380	15.0
D4 25-27	7.85	0.97	3.8/1.3	10/4.0	-/0.04	10/2.7	230/117	2815/72	320	20.0
D5 27-50	7.41	1.91	3.4/0.9	8.5/4.0	-/0.08	12/4.9	400/180	2815/4	340	25.9

Примітки: ^{1/} – валовий вміст / вміст рухомих форм (ацетатно-амонійний буфер, рН 4,8); ^{2/} – елювіальний ландшафт, ^{3/} – транселювіальний ландшафт, ^{4/} – трансаккумулятивний ландшафт

Мідь, залежно від концентрації, може бути як біофільним, так і токсичним елементом. Кларк міді в земній корі становить 20 мг/кг [4]. Глинисті відклади концентрують 45-57, пісковики 1-5 мг/кг міді [13]. Вміст міді в глинах європейської території колишнього СРСР становить 25 мг/кг, в лесовидних суглинках – 18 мг/кг [1]. Кларк міді в ґрунтах – 20 мг/кг, тоді як середній вміст коливається в межах 6-60 мг/кг [2]. ГДК для валових форм міді у ґрунтах України оцінюється на рівні 100, рухомих – 3,0 мг/кг [10].

Концентрація валових форм міді в ґрунтах досліджених ділянок знаходиться у досить вузьких межах і тісно пов'язана із гранулометричним складом ґрунтів. У межах пробних площ, де ґрунти за гранулометричним складом належать переважно до важко суглинкових та легко глинистих, вміст валової міді перевищує кларкові значення, але не сягає рівня ГДК, тоді як для ембріоземів супіщаних і зв'язнопіщаних вміст елемента є нижчим за кларкове значення. Для рухомих форм міді у досліджених ґрунтових профілях не виявлено перевищення рівня ГДК, крім відміни

дернового карбонатного глейового глинистого ґрунту берегової смуги, що займає незначний відсоток від загальної площі обстеженої території.

Рівень кумуляції елемента надземними частинами судинних рослин оцінюється як достатній або нормальний [7].

Таблиця 2

Вміст хімічних елементів у ґрунтах берегової смуги Яворівського озера^{1/}, 09.2004 р.

Генетичний горизонт, см	pH (H ₂ O)	C _{орг.} , %	Cu	Pb	Cd	Zn	Mn	Fe	Sr
			мкг/г сухої речовини						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Зональні ґрунти									
Лучний зв'язнопіщаний									
A 0-28	5,31	1,43	3.5/0.4	7.0/0.5	0.07/0.05	19.0/1.3	160/114	6318	48
AB 28-41	5,43	1,28	3.5/>0.1	8.0/0.5	0.07/0.05	19.0/0.8	105/90	5415	50
B 59-70	5,48	0,19	3.0/>0.1	7.5/0.5	0.07/0.05	14.3/1.3	60/20	5415	45
Лучно - болотний карбонатний піщаний									
A 0-5	6,82	0,68	4.0/0.5	7.0/0.5	0.30/0.04	9.5/0.6	90/20	5415	32
B 5-25	6,00	0,14	4.5/0.7	5.5/0.5	0.40/0.03	8.6/0.4	165/8	7220	30
BC1 gl 25-38	7,03	0,03	8.5/1.3	10.0/0.5	0.15/0.23	20.9/0.4	200/3	9928	44
BC2 gl 38-90	7,15	0,02	7.0/1.3	6.5/0.5	0.25/0.12	15.2/0.4	993/15	6318	48
Ембріоземи									
Ембріозем ініціальний карбонатний глинистий									
D1 0-30	7,22	0,38	28.9/1.8	15.3/2.5	0.54/0.45	54.9/2.4	614/238	35288	113
D2 30-45	6,76	0,25	47.5/1.4	13.0/2.0	0.24/0.19	66.5/1.2	270/17	54150	152
D3 45-71	6,83	0,04	6.0/0.1	12.0/0.5	0.15/0.04	28.5/0.6	124/7	10830	67
D4 71-100	6,84	0,19	28.5/1.0	10.5/0.5	0.15/0.04	47.5/0.6	181/11	32490	105
Ембріозем гумусовоаккумулятивний карбонатний суглинковий									
AD 0-1 (2)	7,71	1,94	19.6/0.5	11.1/2.0	0.51/0.19	51.7/4.1	675/187	30685	105
D1 1 (2)- 15	8,05	0,60	21.3/0.7	9.4/2.0	0.61/0.26	41.2/1.5	620/204	29151	85
D2 15-50	7,96	0,23	15.3/1.0	9.4/0.5	0.51/0.30	35.5/1.8	620/255	23014	85
D3 50-65	7,61	1,07	33.2/2.5	6.0/1.0	0.71/0.30	69.4/7.1	770/323	36822	129
Ембріозем органоаккумулятивний карбонатний суглинковий									
AD 0-1.5	7,71	1,36	23.0/0.8	13.8/4.4	0.60/0.30	53.3/5.8	767/272	33753	121
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
D1 1.5-45	7,63	0,75	18.7/0.8	7.7/2.0	0.38/0.15	37.1/4.5	614/221	30685	97
D2 45-99	7,81	1,06	28.1/0.9	11.1/5.0	0.77/0.30	56.5/7.5	767/357	33753	145
Субстрати ґрунтоутворення									
Супісок карбонатний									
D1 0-21	7,49	0,07	7.3/0.8	9.0/2.5	0.15/0.04	19.0/0.3	76/22	12635	50
D2 21-45	6,62	0,54	20.0/0.5	10.0/2.5	0.27/0.04	47.5/3.7	360/289	28880	60
Суглинок карбонатний									
D1 0-13	6,93	0,43	20.0/1.2	14.5/2.5	0.41/0.30	43.6/2.8	614/289	29150	65
D2 13-50	7,05	0,42	22.1/1.6	14.5/2.0	1.00/0.38	50.1/2.5	767/391	32219	81
	7,20	0,31	19.6/1.7	14.5/2.5	0.64/0.34	38.8/2.5	522/357	30685	97
A(E) _{похов.} 75-111	7,30	0,16	4.3/0.6	8.5/1.0	0.07/0.04	14.3/0.4	95/68	6318	43
B (I) 111-125	7,09	0,13	4.3/0.4	9.5/1.0	0.10/0.04	9.5/0.4	109/85	7220	47
Суглинок карбонатний									
D 0-35	7,60	0,67	28.1/3.5	11.9/3.8	0.97/0.60	53.3/7.8	767/510	39891	105

Примітка: ^{1/} – валовий вміст / вміст рухомих форм (ацетатно-амонійний буфер, pH 4,8).

Свинець належить до пріоритетних елементів-токсикантів. Кларк свинцю в земній корі становить 16 мг/кг [4]. Глини і сланці накопичують до 20 мг/кг Рb, пісковики і карбонатні породи – до 7-9 мг/кг [14]. Середній вміст елементу в ґрунтах світу становить 32 мг/кг, у поверхневому шарі ґрунту – до 25 мг/кг [2]. ГДК для валових форм свинцю в ґрунтах України оцінюється на рівні 30,0; для рухомих – 2,0 мг/кг [11].

Концентрація валових форм свинцю у технозомах родовища знаходиться на рівні вищому за кларковий, але значно нижчому за ГДК (відвал №№ 1, 2, 3, дамба гідровідвалу, територія підземної виплавки). Нижчим за кларк виявився вміст валового свинцю на ділянках, ґрунтовий покрив яких за механічним складом є супіщаним і зв'язнопіщаним (хвостосховище флотації, гідровідвал, нерекультивована ділянка підземної виплавки сірки, ґрунти берегової смуги озера).

Вміст рухомого свинцю у верхніх горизонтах ґрунтів гідровідвалу, дамби гідровідвалу, території підземної виплавки сірки є нижчим або на рівні ГДК, тоді як у ґрунтах відвалів №№ 1, 2, 3, хвостосховища флотації та ґрунтах берегової смуги оз. Яворівське вміст рухомого свинцю коливається від значень на рівні ГДК до концентрацій вищих у 1,5-2 рази.

Вміст свинцю у рослинах оцінюється як достатній або нормальний [7].

Таблиця 3

**Вміст хімічних елементів у рослинах в межах техногенних ландшафтів
Яворівського родовища сірки, 2004 р.**

Вид	Cu	Pb	Zn	Cd	Mn	Fe	Sr	Зольність г/г
	мкг/г сухої речовини							
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Відвал № 1								
<i>Calamagrostis epigeios</i> (L) Roth	3,3	1,1	11,7	0,08	135,0	135,0	54,0	0,1341
<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin.ex Steud	3,1	0,5	27,2	0,04	144,5	25,5	127,5	0,0974
<i>Achillea millefolium</i> L.	10,9	3,5	25,8	0,34	110,7	572,1	332,2	0,1686
<i>Equisetum arvense</i> L.	6,5	1,4	21,9	0,40	54,8	285,1	274,2	0,227
<i>Lathyrus</i> L.	10,3	1,4	24,9	2,16	64,8	108,1	129,7	0,0722
<i>Solidago virgaurea</i> L.	6,1	3,0	22,0	0,09	47,8	38,2	133,8	0,0679
<i>Taraxacum officinale</i> Webb. ex Wigg	13,9	3,2	25,5	0,23	95,7	357,3	523,2	0,2167
<i>Crepis</i> L.	11,1	3,0	32,5	0,16	17,4	58,0	174,1	0,0804
<i>Hieracium arvicola</i> Naeg. et Peter	9,7	4,5	25,5	0,45	198,2	1132,6	141,6	0,2633
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	16,5	1,8	21,9	0,22	76,2	57,1	219,0	0,0909
<i>Daucus carota</i> L.	9,5	2,0	26,0	0,15	36,5	72,9	208,3	0,0875
<i>Rubus</i> L.	6,0	2,6	30,4	0,09	55,8	81,1	91,2	0,0833
<i>Viccia tenuifolia</i> Roth.	10,6	2,1	27,7	0,10	61,0	177,6	166,5	0,1037
<i>Tussilago farfara</i> L.	9,9	2,1	25,1	0,30	33,4	50,2	367,8	0,2082
Відвал № 2								
<i>Calamagrostis epigeios</i> (L) Roth	1,1	1,5	9,3	0,37	38,2	57,8	69,4	0,0798
<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin.ex Steud	1,8	1,3	10,1	0,14	10,1	40,5	91,1	0,0783
<i>Equisetum arvense</i> L.	4,1	3,1	20,0	0,59	37,0	203,4	184,9	0,2053
<i>Viccia cracca</i> L.	7,6	2,9	24,5	0,82	40,8	112,1	132,5	0,0753
<i>Daucus carota</i> L.	4,3	3,0	19,8	0,30	21,6	75,9	172,4	0,07
<i>Helichrysum arenarium</i> (L.) Moench.	7,3	2,6	22,0	1,10	128,4	80,7	168,7	0,0612
<i>Solidago virgaurea</i> L.	3,4	3,0	9,3	0,64	46,7	56,1	118,9	0,0498

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pragmites Adans	1,5	1,4	39,2	1,27	19,6	39,2	39,2	0,0746
Calamagrostis Adans	2,2	1,2	18,3	0,03	34,8	26,1	43,5	0,0908
Potentilla anserina L.	5,7	1,2	27,1	0,04	100,6	192,5	87,5	0,1176
Vicia cracca L.	4,6	0,5	47,8	0,15	46,2	61,6	100,2	0,0896
Erigeron L.	20,2	1,6	75,1	0,28	67,3	106,5	89,7	0,0823
Equisetum arvense L.	1,8	1,9	32,2	0,14	27,6	50,6	92,1	0,2639
Rumex confertus Wild.	5,4	1,5	24,8	0,27	26,9	53,9	107,8	0,1093
Melandrium dioicum (L.) Cass. et Germ.	8,2	2,4	28,4	0,22	43,1	69,0	275,9	0,1418
Відвал № 3								
Calamagrostis epigeios (L) Roth	1,6	0,5	6,9	0,08	17,1	34,3	68,5	0,0828
Phragmites australis (Cav.) Trin.ex Steud	2,2	1,4	16,6	0,05	99,9	55,5	144,3	0,0656
Tussilago farfara L.	5,7	1,8	30,8	0,11	19,3	106,0	298,6	0,1932
Artemisia vulgaris L.	9,3	0,6	34,4	0,47	51,2	46,5	158,2	0,08
Carduus L.	8,6	0,9	47,2	0,12	29,7	80,9	256,1	0,1353
Tanacetum L.	6,7	1,6	33,8	0,30	57,7	33,0	189,7	0,0726
Daucus carota L.	6,5	1,5	47,6	0,11	71,4	95,2	428,6	0,1437
Taraxacum officinale Webb. ex Wigg	10,4	3,1	71,6	0,15	78,1	309,2	358,0	0,1405
Гідровідвал								
Salix fragilis L.	9,8	0,9	108,0	0,74	40,5	67,5	94,5	0,0771
Salix aurita L.	9,0	2,4	621,5	4,41	93,2	74,6	74,6	0,0588
Phragmites australis (Cav.) Trin.ex Steud	4,3	0,8	10,7	0,11	10,7	29,7	130,7	0,1071
Tussilago farfara L.	3,8	0,7	10,3	0,05	8,3	41,3	93,0	0,2526
Helichrysum arenarium (L.) Moench.	13,5	0,8	28,3	0,41	48,9	90,2	115,9	0,1593
Melilotus albus Medik.	10,9	0,7	14,1	0,10	43,4	65,2	108,6	0,1015
Artemisia absintium L.	17,2	1,4	45,5	0,10	54,1	129,9	292,3	0,1264
Дамба гідровідвалу								
Phragmites australis (Cav.) Trin.ex Steud	1,8	0,7	30,2	0,10	72,9	41,7	41,7	0,1061
Calamagrostis epigeios (L) Roth	1,9	0,7	15,4	0,10	67,2	96,0	28,8	0,1375
Daucus carota L.	6,6	1,2	43,1	0,08	66,3	364,8	149,3	0,1718
Achillea millefolium L.	10,2	3,1	22,3	0,09	106,9	578,8	89,0	0,2029
Sanchus arvensis L.	9,0	1,8	55,0	0,21	43,0	103,2	292,3	0,2144
Tussilago farfara L.	6,2	2,5	35,4	1,06	12,4	123,8	159,2	0,2211
Vicia cracca L.	6,3	1,9	17,2	0,27	36,2	99,5	72,4	0,0571
Solidago canadensis L.	10,9	1,9	48,1	0,05	54,4	72,5	172,3	0,0818
Хвостосховище флотатії								
Calamagrostis epigeios (L) Roth	2,8	0,6	27,4	0,05	61,0	40,7	61,0	0,0459
Tussilago farfara L.	7,6	0,6	79,8	0,46	18,5	46,4	204,0	0,2623
Taraxacum officinale Webb. ex Wigg	11,4	2,2	78,6	0,03	51,2	113,9	205,0	0,1298
Odontites Ludw.	13,2	1,7	60,9	0,02	40,9	63,6	136,4	0,1005
Erigeron L.	16,7	1,7	87,3	0,08	104,8	87,3	192,1	0,1119
Centaurium erythraea Rafn.	11,8	2,1	65,0	0,04	24,4	65,0	113,7	0,0585
Medicago lupulina L.	7,7	1,1	28,0	1,23	65,3	161,0	161,0	0,0468
Potentilla anserina L.	9,4	1,6	55,3	0,43	116,7	86,4	172,8	0,0958
Територія підземної виплавки сірки (рекультивована ділянка)								
Salix L.	4,3	3,0	172,3	1,72	112,0	51,7	43,1	0,0525
Pinus sylvestris L.	2,1	0,7	28,9	0,26	51,5	30,9	20,6	0,0211
Populus tremula L.	2,6	1,4	82,1	0,51	164,3	61,6	30,8	0,102
Betula pendula L.	4,9	2,1	93,7	0,44	266,3	74,0	29,6	0,052
Erigeron acris	17,4	23,7	114,9	1,46	72,8	137,9	137,9	0,104
Agrostis tenuis Sibth.	2,2	5,5	46,5	0,07	20,0	64,1	48,1	0,0586

Закінчення таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>Fragaria L.</i>	5,0	12,8	27,3	0,39	54,7	155,0	63,8	0,1212
<i>Calamagrostis epigeios (L) Roth</i>	0,8	1,6	5,1	0,23	93,7	21,3	42,6	0,0397
<i>Nardus stricta L.</i>	4,3	3,0	24,5	0,05	122,7	467,6	58,4	0,069
<i>Calluna vulgaris (L.) Hull</i>	2,9	0,5	14,2	1,36	711,2	55,3	39,5	0,032
<i>Rubus L.</i>	8,0	1,5	23,2	0,18	801,2	80,1	80,1	0,0465
<i>Hieracium pilosella L.</i>	11,0	2,4	52,2	0,51	289,2	326,5	158,6	0,1319
<i>Carlina vulgaris L.</i>	3,3	0,8	21,5	0,38	35,8	179,0	119,3	0,0617
<i>Medicago lupulina L.</i>	8,1	0,8	21,8	3,84	25,6	115,3	230,5	0,0969
<i>Senecio jacobaea L.</i>	5,2	1,8	14,4	0,79	19,2	48,0	115,2	0,055
<i>Sonchus arvensis L.</i>	10,4	1,7	44,4	0,06	67,2	80,7	134,5	0,2072
Хвостосховище виплавки сірки								
<i>Phragmites australis (Cav.) Trin.ex Steud</i>	4,6	0,6	35,6	0,05	118,5	31,9	45,6	0,0905
<i>Calamagrostis epigeios (L) Roth</i>	2,7	0,6	19,9	0,12	163,2	68,0	45,3	0,0632
<i>Betula verrucosa Ehrh.</i>	7,0	0,7	355,5	0,89	261,9	102,9	46,8	0,0622
<i>Pinus sylvestris L.</i>	3,1	0,7	25,7	0,15	123,3	15,4	20,6	0,0286
<i>Odontites vulgaris Mornch.</i>	11,1	0,6	203,9	0,84	257,1	62,1	62,1	0,1082
<i>Erigeron L.</i>	19,1	1,5	97,7	1,01	63,7	74,3	95,5	0,1141
<i>Hieracium pilosella L.</i>	14,6	1,9	61,3	0,40	66,6	146,5	79,9	0,0932
<i>Daucus carota L.</i>	8,7	1,6	32,6	0,41	69,8	69,8	104,8	0,1953
<i>Taraxacum officinale Webb. ex Wigg</i>	10,2	3,2	62,8	0,28	83,2	110,9	92,4	0,1332
<i>Agrostis tenuis Sibth.</i>	2,0	0,7	50,9	0,18	53,9	49,0	19,6	0,0533

Кадмій – токсичний елемент з високою мобільністю в ґрунтах і доступністю для рослин. Кларк кадмію в літосфері становить 0.13 мг/кг [4]. Ґрунтоутворюючі породи, в середньому, містять кадмій в таких кількостях: глини і глинисті сланці – 0.03-0.30; карбонатні породи – 0.0n, піски і супіски – 0.03 мг/кг [14]. Середній вміст кадмію у ґрунтах на сьогодні потребує уточнення. За А.П. Виноградовим [4], ця величина становить 0.5 мг/кг. ГДК для валових форм кадмію в ґрунтах України оцінюються на рівні 3.0, а для рухомих – 0.70 мг/кг [11].

Концентрація валових форм кадмію в ґрунтах досліджуваної території дещо перевищує середні значення для відповідних ґрунтоутворюючих порід (глини і піски), але не сягає рівня ГДК. Вміст рухомих форм елемента також не перевищує ГДК.

У межах практично кожної ділянки є види судинних рослин, які нагромаджують кадмій у концентраціях значно вищих за ті, що вважаються достатніми або нормальними для життєдіяльності вищих рослин, проте у жодному випадку не зафіксовано концентрацій, що оцінюються як надлишкові або токсичні, тобто перевищують 5 мкг/г сухої маси [7].

Цинк – біофільний елемент, проте у значних концентраціях є токсичним. Вміст цинку в глинах і сланцях становить 80-95 мг/кг [4; 14]. Середній вміст цинку в ґрунтах земної кулі – 50 мг/кг, але відзначено значні коливання вмісту елемента – від 2.6 до 200 мг/кг. Середній вміст цинку у верхніх горизонтах ґрунтів світу змінюється від 17 до 125 мг/кг, у ґрунтах колишнього СРСР коливається від 25 до 100 мг/кг [2]. В Україні ГДК для валових форм цинку становить 300, рухомих – 23 мг/кг [11].

Концентрація валових і рухомих форм цинку в ґрунтах обстежених ділянок практично не перевищує кларкових значень і є значно нижчою за рівень ГДК.

Нагромадження цинку надземними частинами судинних рослин оцінюється як достатнє або нормальне [7].

Марганець – виражений біофільний елемент, його високі концентрації можуть мати токсичну дію на рослини. Середній вміст марганцю в глинах коливається у межах від 670 до 850 мг/кг, пісковиках – 400, карбонатних породах – 420 мг/кг [4, 14]. Кларк марганцю в ґрунтах становить 850 мг/кг [4]. Концентрація марганцю в ґрунтах колишнього СРСР коливається в межах 135-1465 мг/кг [2]. ГДК для валових форм марганцю в ґрунтах України становить 1500, для рухомих – 50,0 мг/кг [11].

Вміст валових форм марганцю в ґрунтах техногенних ландшафтів родовища сірки коливається в широких межах, що пов'язано із гранулометричним складом ґрунтів. Найвищі значення зафіксовано для ембріоземів важкосуглинкових (відвали № 2 і 3), де вміст елемента у 2-3 рази вищий від кларкових значень, тоді як для зв'язнопіщаних та супіщаних ґрунтів ці показники є набагато нижчими за кларки (територія підземної виплавки, гідровідвал, хвостосховище флотації). За незначними винятками (ділянки підземної виплавки сірки та гідровідвалу, лучно-болотний карбонатний ґрунт берегової смуги), вміст рухомих форм марганцю у ґрунтах родовища перевищує ГДК у 3-10 разів.

Нагромадження марганцю надземними частинами рослин практично усіх об'єктів оцінюється як достатнє або нормальне. Лише на рекультивованій ділянці підземної виплавки сірки верес звичайний і малина сиза нагромаджують цей елемент дуже інтенсивно – концентрації перевищують 300 мкг/г сухої речовини і сягають 711-801 мкг/г, що відповідає рівню надлишкових чи токсичних [7].

Стронцій. Геохімічні та біохімічні властивості стронцію близькі до властивостей такого важливого макроелемента як кальцій. Незважаючи на заявлену токсичність стронцію, у науковій літературі до цього часу не встановлено проявів негативного впливу цього елемента на рослини, не визначено ГДК рухомих форм стронцію для ґрунтів та ГДК у рослинницькій продукції. Середній вміст стронцію у літосфері – 340 [4], у карбонатних породах – 610, сланцях і глинах – 300-450, пісковиках – 20 мг/кг [14]. Середні значення валового вмісту стронцію для різних типів ґрунтів знаходяться у межах 18-3500 мг/кг, кларк становить 300 мг/кг [2]. ГДК для валових форм стронцію в ґрунтах України становить 1000 мг/кг [11].

У ґрунтах практично всіх ділянок вміст валового стронцію є значно нижчим від кларкових величин. Лише у ґрунтовому профілі ембріозему карбонатного зв'язнопіщаного хвостосховища флотації, вміст стронцію дещо перевищував значення кларку (1,2-1,3 рази).

Нагромадження стронцію надземними частинами судинних рослин у межах досліджених ділянок оцінюється як достатнє або нормальне [7].

Сірка – важливий органічний елемент, який є незамінним у багатьох фізіологічних процесах живих організмів. Середній вміст сірки у літосфері – 0,47 [4], у карбонатних породах – 1,2, сланцях і глинах – 3,0, пісковиках – 0,24, ґрунтах – 0,85 мг/г [14].

Вміст сірки у розкритих породах родовища (відвали) мало відрізняється від кларкових значень для глин. Значне перевищення кларкових значень виявлено лише на території підземної виплавки сірки та хвостосховища флотації, тобто у місцях, пов'язаних із збагаченням руди під час технологічного процесу добування сірки.

Висновки

За результатами проведених досліджень, у ґрунтах техногенних ландшафтів Яворівського ДГХП „Сірка” вміст хімічних елементів, за винятком Mn, не перевищує кларкових значень. Концентрація марганцю коливається від значень нижчих за кларкові до величин, що у 2-3 рази перевищують кларки. Вміст ВМ у рослинах домінантах та едифікаторах рослинних угруповань не перевищує середніх значень для рослинності суші.

Перевищення ГДК для Cd, Pb, Zn, Sr, Cu не виявлено. Встановлено 2-5, а в окремих випадках і 20-кратне перевищення ГДК рухомого Mn (відвали №№ 1,2,3) та рухомої Cu (відвал №3). Перевищення вмісту валових форм Mn не встановлено.

Беручи до уваги одержані результати, потрібно враховувати, що система ГДК у літературі часто критикується через те, що вона розроблялася без урахування властивостей конкретних типів ґрунту. Хоча нормування за вмістом рухомих форм дещо послаблює залежність ГДК від властивостей ґрунту, це однаково стосується як валового вмісту, так і вмісту рухомих форм металів. На сьогодні вважається, що ГДК доцільно розробляти для найвищих класифікаційних груп ґрунтів зі схожою стійкістю до забруднення [6]. Встановлені рівні концентрації металів у ґрунтах та рослинах, фізико-хімічні властивості ґрунтів території дослідження (слабколужна реакція водної витяжки, вміст органічної речовини, важкий механічний склад), а також застереження щодо використання системи показників ГДК, дають підстави вважати, що перевищення прийнятих в Україні рівнів ГДК марганцю в ґрунтах Яворівського родовища сірки може не призвести до перевищення вмісту металу у продуктах сільськогосподарського виробництва. Для остаточної відповіді на це питання а також на питання про вплив ґрунтових вод цих ландшафтів на геохімічний склад навколишніх поверхневих та підземних вод, потрібно провести додаткові дослідження.

Робота виконана в рамках Договорів №7-ІЕК-2003, №8-ІЕК-2004 та №9-ІЕК-2004 між Інститутом екології Карпат НАН України та Відділенням гірничо-хімічної сировини АГН України.

1. Алексеев В.А. Экологическая геохимия – М.: Логос, 2000. – 627 с.
2. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.:Химия, 1984. – 207 с.
4. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555-572.
5. Гелетюк Н.И., Золотарева Б.Н. Метод подготовки почв к атомно-абсорбционному определению микроэлементов. // Опыт и методы экологического мониторинга. – Пушино, 1978. – С. 255-260.
6. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 102 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
8. Курачев В.М., Андроханов В.А. Классификация почв техногенных ландшафтов // Сибирский экологический журнал. – 2002. – № 3. – С. 255-261.

9. Марискевич О., Шпаківська І., Дідух О. Формування ґрунтів у межах техногенного ландшафту Яворівського ДГХП „Сірка” // Наук. вісн. Чернів. ун-ту. Біологія. – 2005. – Вип. 251. – С. 175-185.
10. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М: Гидрометеоиздат, 1981. – 70 с.
11. Методика моніторингу земель, що перебувають у кризовому стані. – Харків: Українська Академія аграрних наук, 1998. – 88 с.
12. Никитин Б.А. Определение содержания гумуса в почве // Агрохимия. – 1972. – Т. 3 – С. 123-125.
13. Панас Р.Н. Агроэкологические основы рекультивации земель. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1989. – 160 с.
14. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust // Bull. Geol. Soc. of Amer. – 1961. – V. 72, № 2. – P. 175-190.

Робота виконана в рамках Договору №7-ІЕК-2003 між ІЕК НАНУ та Відділенням гірничо-хімічної сировини АГН України.

Інститут екології Карпат НАН України, м. Львів
e-mail: vkozlovskyu@gmail.com