

УДК 553.311:550.424

С. Кошарна, асп.
E-mail: sofia.kosharna@ukr.net
М. Коржнев, д-р геол.-мінералог. наук, проф.
E-mail: mnkorzhnev@google.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна

ВАЖКІ МЕТАЛИ НА ТЕХНОГЕННИХ ОБ'ЄКТАХ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ КОМБІНАТІВ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. О.Л. Шевченком)

Мета. Визначити та пояснити закономірності розподілу важких металів на територіях техногенних об'єктів гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) у Кривому Розі та обґрунтувати правомірність застосування методу напівкількісного атомно-емісійного спектрального аналізу при таких дослідженнях.

Методика. При виконанні дослідження і визначенні забруднення ґрунтів застосовувалися різні методи спектрального аналізу (напівкількісний атомно-емісійний і атомно-абсорбційний з використанням 0,5М HCl і 2М HNO₃), проведено їх порівняння.

Результати. Вміст і розподіл важких металів у ґрунтах на об'єктах ГЗК залежить, головним чином, від дольової частки в них різного осадового матеріалу. Це: матеріал кори вивітрювання гранітів і порід зеленокам'яних поясів Середнього Придніпров'я, а також породи криворізької серії; продукти збагачення залізних руд на ГЗК та осади, утворені при скиданні високомінералізованих шахтних та технічних вод підприємств; матеріал шлаків та димів металургійних підприємств, привнесений вітром; продукти переробки побутових відходів. Основним джерелом надходження важких металів у ґрунти Кривого Рогу є шлаки та дими металургійних підприємств. Таким джерелом не можуть бути шлами переробних підприємств внаслідок низького вмісту в породах залізисто-кремневих формацій елементів-домішок, у тому числі і важких металів. При попаданні важких металів у ґрунти відбувається їх перерозподіл під дією вітру і атмосферних опадів з переносом і накопиченням пиловатих часток – основних концентраторів важких металів у понижених частинах рельєфу. В цілому, це може приводити до розсіяння важких металів у ґрунтах.

Наукова новизна. Визначені фактори геохімічної міграції важких металів у межах локальних геохімічних арен техногенних об'єктів гірничо-збагачувальних комбінатів Криворіжжя.

Практична значимість. Закономірності міграції важких металів, що виявлені, відкривають можливість більш точного прогнозу їх розподілу у ґрунтах на об'єктах ГЗК.

Ключові слова: важкі метали, фактори геохімічної міграції, локальні техногенні геохімічні ландшафти, методи спектрального аналізу.

Вступ. Тривала експлуатація залізрудних родовищ у Криворізькому басейні з економією на екологічних витратах призвела до відпрацювання найкращих покладів руд, погіршення гірничо-геологічних умов їх видобутку та кризового, наближеного до катастрофічного стану навколишнього середовища. Свій внесок у це погіршення робить забруднення важкими металами (ВМ) ґрунтів. Необхідні фінансові ресурси на екологічну реабілітацію території перевищують витрати на видобуток і переробку руд.

Постановка проблеми. Хоча за даними більшості дослідників породи залізисто-кремневих формацій зазвичай мають низький вміст важких металів [1, 9 та ін.], тим не менш ґрунти навколо Кривого Рогу забруднені ними. Розподіл їх вмісту підпорядковується переважаючим напрямкам вітрів, враховуючи їх сезонність. Найвищу концентрацію важких металів виявлено на території західних і південних околиць міста, особливо в межах 2-3 км від їх границь, що цілком відповідає тій відстані, на яку розповсюджується хмара пилу з шлакових відвалів металургійних комбінатів. Повітря у Кривому Розі, у порівнянні з фоновими концентраціями, збагачене оксидами кремнію та заліза (90% всіх пилових часток), а також містить підвищені концентрації оксиду вуглецю, сірки, азоту [2, 5, 9, 10].

Незважаючи на очевидне головне джерело і механізм надходження ВМ у ґрунти, їх подальша міграція ще вивчена недостатньо. Тому метою даного дослідження було вивчити чинники цієї міграції на техногенних об'єктах ГЗК. Крім того, у попередні роки накопичена велика кількість геохімічних даних, отриманих напівкількісним атомно-емісійним спектральним аналізом, який поступається сучасним методам аналізу. Постає питання – можна чи ні їх використовувати у вивченні забруднення ґрунтів. Частково це також розглянуто у статті.

Виклад основного матеріалу. Практично всі техногенні об'єкти гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) у Кривому Розі представляють собою локальні природно-техногенні геолого-екологічні системи, що мають власну циклічність розвитку, пов'язану з технологічними циклами

видобутку і збагачення залізних руд. Це обумовлює існування на їх територіях певних техногенно-геохімічних ландшафтів і локальних арен геохімічної міграції [8, 11]. Першими у технологічному ланцюжку діяльності ГЗК знаходяться об'єкти видобутку залізної руди (кар'єри і шахти). Шахтні й кар'єрні води зазвичай скидаються у балки, де формуються пруди-відстійники. Шлами від збагачення залізної руди трубопровідним транспортом чи машинами подаються у шламосховища насипного чи яружного типу.

Для оцінки просторового розподілу важких металів на об'єктах ГЗК у місті Кривий Ріг було обрано 4 райони досліджень. Перший – Червона балка, що розташована в 3 км на північ від ВАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг". Другий – балка Свистунова, що по факту є ставком-накопичувачем шахтних вод ДП "Кривбасшахтозакриття". Третій – хвостосховище, яке розташоване поміж ПАО НІПІ "Механобрчермет", Південним кар'єром та шахтою "Гігант-Глибока", що нині працює в режимі гідрозахисту. Четвертий – охоплює прилеглу до кар'єру № 1 територію, включаючи хвостосховище ПРАТ "Центральний гірничо-збагачувальний комбінат" (ЦГЗК). Із вищеперерахованих районів відбиралися проби ґрунтових покривів, які в основному представлені чорноземом, технічним мулом, суглинками, бентонітовою глиною, пісками із домішками нафтопродуктів, донних відкладів та шламу.

49 проб району досліджень проаналізовані напівкількісним атомно-емісійним спектральним аналізом у лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, а 17 з цих проб – у лабораторії Технічного університету м. Кошиці (Словаччина) методами атомно-абсорбційного спектрального аналізу з використанням 0,5М HCl та 2М HNO₃. Вміст ВМ і характер кореляційних зв'язків між елементами у одній і тій вибірці відрізняються в залежності від методу аналізу. Висновки про розподіл ВМ на об'єктах ГЗК у статті ґрунтовані на даних атомно-емісійного спектрального аналізу. Тому спочатку проведемо його порівняння з атомно-абсорбційним спектральним аналізом

Зрозуміло, що напівкількісний атомно-емісійний (АЕ) спектральний аналіз не може за точністю і чутливістю конкурувати з атомно-абсорбційним (АА) спектральним аналізом. Нині АА метод аналізу дозволяє визначати близько 70 елементів – металів і неметалів. Для більшості елементів, які визначаються можливе досягнення відносно низьких доль виявлення: в полум'яному варіанті – від десятих доль до десятків і сотень мкг/л; у електротермічному варіанті – від тисячних до десятків доль мкг/л. Абсолютні межі виявлення в полум'ї складають 10^{-1} -105 нг, в електротермічному варіанті – 10^{-5} -10 нг [3]. Тим не менш, практично всі висновки щодо розподілу ВМ у Кривому Розі базуються на даних напівкількісного АЕ аналізу. Тому варто більш детально зупинитись на порівнянні АЕ і АА аналізів на даних вищезгаданої вибірки із 17 проб.

Точність напівкількісного АЕ спектрального аналізу зазвичай залежить від суб'єктивної оцінки оператором інтенсивності спектральних ліній. Треба відмітити, що при АЕ аналізі такі багатокомпонентні речовини як руди, мінерали і гірські породи характеризуються фракційністю випаровування (у часі) з'єднань елементів із розплавів, які утворюються в каналі електрода. Наприкінці випаровування в хмару дуги поступають найменш летучі з'єднання елементів [12], але атомізація проби при темпера-

турі дуги (біля 6800° К) проходить повністю. При АА аналізі вилучення елементів у робочий розчин може проходити не повністю внаслідок різної хімічної стійкості мінералів. Це стосується, насамперед, акцесорних мінералів (наприклад циркону), більшість яких майже не розчинюється у кислотах. Цим може пояснюватися розходження результатів різних методів спектрального аналізу, при порівнянні яких (табл. 1) виділяться декілька груп:

1. АЕ дає схожі результати хоча б з одним видом АА аналізу з відхиленням у межах 10 мкг/кг (у таблиці виділені жирним шрифтом). Результати АЕ аналізу можна вважати більш менш достовірними.

2. Результати АЕ аналізу мають проміжне положення між результатами АА аналізу різними методами і значно відрізняються від них. Характерно для Cr (4 проби).

3. Результати зростають від АЕ аналізу до АА аналізів (зазвичай найбільші у АА аналізах з використанням 2М HNO₃, часто АА аналізи співпадають чи схожі). Характерно для Cr (9 проб) і Sb.

4. Результати АЕ аналізу значно вищі (у 2 рази і значно більше) за результати АА аналізів, які часто можуть бути схожими чи співпадати (сірий колір комірок у таблиці). Характерно для Cu, у меншому ступеню для Pb і Zn. Причому результати АА аналізів зазвичай схожі чи співпадають.

Таблиця 1

Вміст ВМ у пробах, визначений різними методами спектрального аналізу в мкг/кг (напівкількісним атомно-емісійним – верхня цифра, атомно-абсорбційним з використанням 0,5М HCl – середня, атомно-абсорбційним з використанням 2М HNO₃ – нижня, н/в – вміст не визначався)

№ проби	Висота над рівнем моря, м	Назва проби	Cr	Sb	Cu	Pb	Zn
1	90	Технічний мул, гнила рослинність, дрібнодисперсні відходи з домішками рослинності, гілки, коріння дерев	60	н/в	100	60	80
			33,9	96,84	68,29	50,5	338,35
			104,01	110,68	164,92	41	670,73
4	84	Мазут	80	н/в	60	30	30
			16,28	92,99	46,05	35	173,02
			105,79	126,64	65,9	36,5	177,54
7	80	Грубозернистий пісок із домішкою нафтопродуктів та рослинності	80	н/в	50	40	50
			18,91	70,84	13,29	11,5	52,7
			141,12	122,03	13,99	12,5	56,04
10	73	Чорнозем, рослинність	0	н/в	50	30	50
			86,11	86,11	0	46,9	41
			155,22	120,68	49,09	38	221,47
12	35	Дрібнодисперсний пісок	60	н/в	60	60	80
			25,89	82,86	25,55	32,5	154,87
			158,98	117,45	27,31	26	159,01
14	81	Травertinoподібні четвертинні відкладення	2	н/в	5	2	0
			98,02	94,71	4,5	20	18,27
			230,93	103,07	5,72	21,5	26,74
16	61	Донні відкладення	20	н/в	0	0	0
			37,1	88,73	15,9	0	14,33
			209,83	133,04	35,65	10	17,74
18	88	Донні відкладення	0	н/в	50	0	80
			0	0	21,49	6	26,55
			0	0	21,49	6	26,55
21	84	Донні відкладення	30	н/в	10	0	0
			8,69	79,35	16,35	9	23,57
			201,67	105,72	18,17	13,5	26,07
25	78	Шлам змішаний із матеріалами шахтного видобутку	30	н/в	10	20	50
			62,7	84,06	11,32	3	20,71
			217,62	117,13	27,4	10,5	24,14
27	76	Сухий шлам, осадок із шахтної води	30	н/в	20	20	100
			1,81	0	15,4	24,5	47,1
			1,81	0	15,4	24,5	47,1
30	80	Гудрон, чорний сухий шлам	0	н/в	20	20	80
			37,3	69,43	9	6	13,54
			241,27	116,86	22,51	7,5	18,65
32	14	Дресва, кора вивітрювання гранітів та мігматитів	20	н/в	200	30	0
			25,71	6,46	10,1	0	13,16
			25,71	115,44	10,1	0	13,16
35	23	Зелена морська глина, що залягає на вапняково-глинистій породі	20	н/в	80	20	0
			6,46	22,67	7,2	4,5	2,45
			42,92	114,56	18,21	13,5	5,6

Закінчення табл. 1

№ проби	Висота над рівнем моря, м	Назва проби	Cr	Sb	Cu	Pb	Zn
37	73	Зелено-сіра глина	8 22,67 41,06	н/в 73,28 115,23	80 5,31 20,4	10 0 8,5	80 6,05 25,06
38	70	Каолінові відклади	10 50,87 66,19	н/в 87,32 100,14	80 5,83 19,7	10 0 5,5	0 0,41 4,08
39	45	Суміш чорнозему, глини, піску і деревинних решток	8 70,41 80,8	н/в 95,98 121,99	80 8,12 120,26	20 0 4	60 2,4 23,65

Розраховані за даними, отриманими різними методами спектрального аналізу в одній і тій ж вибірці з 17 проб, парні кореляційні зв'язки Пірсона зображені на рис. 1. Вони найбільш між різними ВМ у даних, отриманих АА аналізом з використанням 2М HNO₃, та частково втрачаються і стають слабкішими у даних, отриманих АА аналізом з використанням 0,5М HCl. Теж само стосуються і зав'язків ВМ з висотою місць відбору проб над рівнем моря. У даних, отриманих АЕ аналізом, зв'язки між ВМ ще слабкіші, але з'являються так звані "наведені" зв'язки – сильний прямиий між Cr і Pb, слабкий прямиий між Zn і висотою над рівнем моря та зворотній між Cu і висотою над рівнем моря, який також з'являється і у виборці АЕ аналізу із 49 проб, по яких можна більш детально судити про те з чим пов'язані кореляційні зв'язки. Пояснення появи кореляційних зв'язків між елементами у вибірках проб полягає у тому, що з одного боку в мінералах-концентратах вони знаходяться в певних процентних співвідношеннях, а з іншого – самі такі мінерали присутні в пробах у різній кількості. Це у сукупності виражається у вмісті елемента у пробі та певних кореляційних зв'язках між елементами. Пов'язана сильними кореляційними зв'язками група елементів (рис. 2), скоріше за все, характеризує кору вивітрювання архейських порід з концентрацією елементів у хімічно стійких мінералах типу циркону і монациту. Із важких металів в ній присутні Ni, Co, Be та ін. До цієї групи примикає група ВМ, пов'язаних менш сильними зв'язками (Cu, Zn, Pb, Cr, Ba, Mn, Sn, Ag), які ймовірно зв'язані з вивітрюванням відвалів шлаків металургійних комбінатів, коли внаслідок їх окислення формуються пухкі маси гідрокарбонатів, що можуть легко переноситися вітром [9].

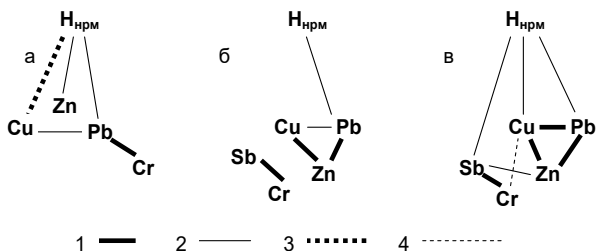


Рис. 1. Кореляційні зв'язки між важкими металами та висотою над рівнем моря (H_{нрм}) у вибірці 17 проб різними методами:

а – атомно-емісійний аналіз; б – атомно-абсорбційний аналіз із використанням 0,5М HCl; в – атомно-абсорбційний аналіз із використанням 2М HNO₃. Зв'язки: 1 – сильні прямі (>0,5), 2 – слабкі прямі (0,3 – 0,5), 3 – сильні зворотні (>0,5), 4 – слабкі зворотні (0,3 – 0,5)

Із наведеного порівняння спектральних методів АЕ аналізу і АА аналізів можна зробити наступні висновки:

1. Найбільш точним методом АА аналізу в нашому випадку являється атомно-абсорбційний аналіз із використанням 2М HNO₃, що, скоріше за все, пов'язане з найбільш повним вилученням елементів у робочий розчин при підготовці проб.

2. Вміст ВМ у пробах пов'язаний прямими, хоча і не такими сильними, кореляційними зв'язками з висотою відбору проб на місцевості.

3. Суттєвий кореляційний зв'язок між Cu і висотою над рівнем моря у вибірках АЕ аналізу має логічне пояснення поглинанням цього елемента рослинністю у більш низьких і вологих місцях, хоча і частково може бути наведеним за рахунок неточності визначень вмісту Cu. Але "завищення" вмісту Cu зазвичай припадають у вибірках АЕ аналізу на кору вивітрювання гранітів і мігматитів та хімічно стійкі продукти її переміщення (каолінові відклади та різні глини), матеріал якої у тій чи іншій кількості присутній у пробах.

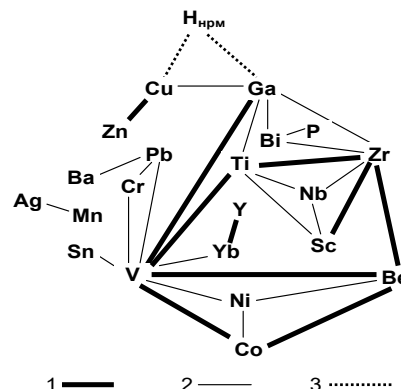


Рис. 2. Кореляційні зв'язки між важкими металами та висотою над рівнем моря (H_{нрм}). Вибірка 49 проб, напівкількісний атомно-емісійний аналіз. Зв'язки: 1 – сильні прямі (0,6 – 0,8), 2 – слабкі прямі (0,5), 3 – слабкі зворотні (0,5)

З врахуванням цих висновків спробуємо проаналізувати розподіл ВМ на об'єктах ГЗК. Виходячи з аналізу геологічних даних, накопичених по регіону досліджень, і сучасної екологічної ситуації у Кривому Розі, вміст і розподіл важких металів у ґрунтах на об'єктах ГЗК має визначатися, головним чином, відсотковою часткою у них матеріалу: а – кори вивітрювання гранітоїдів і порід зеленокам'яних поясів Середнього Придніпров'я та порід криворізької серії; б – продуктів відходів збагачення залізних руд на ГЗК і осадів, сформованих при скиді високомінералізованих шахтних вод і технічних вод підприємств; г – шлаків і димів металургійних підприємств, привнесеному вітром; д – продуктів перетворення побутових відходів.

Червона балка. Точки відбору проб, їх висота над рівнем моря та вміст у них важких металів показані в таблиці 1. Перші 11 проб відібрані у верхній частині балки, а остання – на значній відстані від них біля дамби, яка відділяє її від річки Інгулець.

Якщо уважно аналізувати зміни вмісту важких металів за профілем балки Червона (рис. 3), то можна відмітити, що концентрації майже всіх елементів певним чином пов'язані з кривою висоти відбору проб – у окремих більш високих точках вони менші, а у переважній більшості понижених ділянок на місцевості вони є більшими.

Це можна пояснити тим, що з більш високих відміток місцевості пилюваті частинки, привнесені з шлакових відвалів металургійних комбінатів, які збагачені ВМ, змиваються чи переносяться вітром у понижені місця. Високі значення вмісту ВМ на кінці профілю обумовлені розташованою там дамбою, що перешкоджає подальшій міграції важких металів. Крім того, у гирлі Червоної балки характерне накопичення великої кількості побутових відходів, а в сукупності із географічною близькістю ВАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг" підвищений вміст там ВМ має

логічне пояснення. Розподіл свинцю і міді частково можливо пояснити ще й їх виносом рослинністю і подальшим накопиченням у гумусовому горизонті, що, враховуючи близькість паркової зони, може мати місце [6, 8].

Розраховані парні коефіцієнти кореляції Пірсона (табл. 2) показують статистично значущі позитивні зв'язки між Ni і Cu та між Pb, Cu і Zn. Незначні позитивні зв'язки виявляються у Ni з висотою над рівнем моря і Zn.

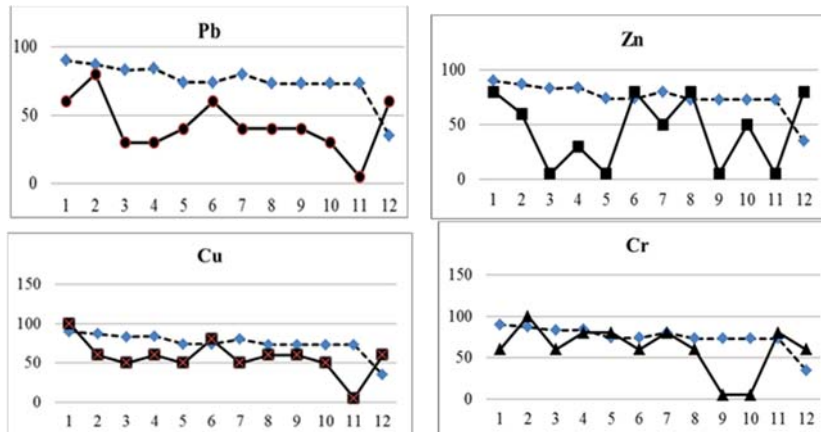


Рис. 3. Графіки розподілу концентрацій Pb, Cu, Zn, Cr у г/т по 12 точках за профілем балки "Червона" за даними АЕ спектрального аналізу (пунктирна лінія – висота у метрах над рівнем моря)

Матриця парних коефіцієнтів кореляції Пірсона за даними 12 проб

	Висота, м	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
Висота, м	1					
Ni	0.34	1				
Cr	–	–	1			
Cu	–	0.61	–	1		
Pb	–	–	–	0.72	1	
Zn	–	0.34	–	0.63	0.66	1

Таблиця 2

Балка Свистунова. Як уже зазначалося, ця балка за призначенням є ставком-накопичувачем, в який уже дуже тривалий час скидають стоки шахтних вод чотирьох криворізьких гірничодобувних підприємств. Згідно з результатами екологічного моніторингу 2015 року, за рік у балці Свистунова накопичується до 12 млн м³ високомінералізованих шахтних вод [http://1tv.kr.ua/news/7126]. У балці вони відстоюються, осаджуються домішки, після чого води скидаються в р. Інгулець. Дозований скид шахтних вод із балки Свистунова до річки значно знизив концентрації важких металів, що накопичувалися в ній. Вміст

жодного із досліджуваних елементів не перевищує свої ГДК. І тим не менш, деякі закономірності в їхньому розподілі уздовж балки все ж простежуються. Якщо аналізувати зміни концентрацій ВМ від точки скиду шахтних вод, то для більшості ВМ йде їх перенесення і накопичення у понижених місцях ближче до виходу з балки (табл. 3). Результатами аналізів було зафіксовано коливання концентрацій міді (8–20 мг/кг), які можливо пояснити їх частковим поглинанням рослинністю, а не лише виносом надлишків до р. Інгулець.

Вміст важких металів за профілем балки Свистунова за даними атомно-емісійного спектрального аналізу

Проба	Висота, м	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
18	88	50	0	50	0	80
19	86	50	0	10	0	0
20	88	50	20	8	10	0
21	84	50	30	10	0	0
22	83	50	50	20	30	0

Таблиця 3

Хвостосховище, поміж ПАО НІПІ "Механобрчермет", Південним кар'єром та шахтою "Гігант-Глибока". Ділянку району дослідження, де відбиралися зразки, властивий відносно рівний рельєф, із перепадами висот не більше 8-10 м. Особливістю досліджуваного хвостосховища є його географічне розташування поміж ПАО НІПІ "Механобрчермет", Південним кар'єром та шахтою "Гігант-Глибока". Таке положення уже саме слугує поясненням наявності в одному місці таких різних осадків і утворень. Серед відібраних зразків

фігурують різноманітні донні осадки, продукти збагачення залізної руди, шлам, змішаний із матеріалами шахтного видобутку, осадки із шахтної води та звичайний кварцовий пісок.

Розподіл ВМ по периметру хвостосховища має доволі рівномірний характер. Розраховані за даними АЕ аналізу проб парні коефіцієнти кореляції Пірсона (табл. 4) показують статистично значущий зворотній зв'язок Zn з висотою над рівнем моря (що може пояснюватися його переносом і накопиченням у більш низьких і вологих місцях рельєфу

[4]) і Pb, слабкий негативний зв'язок між Cr і Cu, слабкі позитивні зв'язки з цією висотою Cr і Pb та статистично значущий позитивний зв'язок між Cu і Pb.

Прилегла територія до кар'єру №1 ПРАТ ЦГЗК. Її площа достатньо велика. З цієї причини вона була розбита на три частини: перша – велике хвостосховище ПРАТ "Центральний гірничо-збагачувальний комбінат" (ЦГЗК), що розташоване в тальвегах балок Велика та Мала Лозуватка; друга – периметр хвостосховища кар'єру № 1; третя – безпосередньо західний борт кар'єру № 1.

Розглядаючи просторовий розподіл важких металів у межах хвостосховища кар'єра № 1 таких елементів, як мідь, свинець та нікель спостерігається тенденція до накопичення більших їх концентрацій у безпосередній близькості з досліджуваним об'єктом.

Останнім об'єктом став західний борт кар'єру № 1 (табл. 5). І це єдина площа дослідження, де зразки відбиралися у межах безпосередньо гірничодобувного підприємства. У даному випадку, вздовж південно-західної частини борту чітко простежуються підвищені концентрації усіх ВМ. Подібні накопичення можна пов'язати із переважаючими в даній місцевості північно-східними вітрами, які сприяють переносу певного відсотку осадового матеріалу із накопиченими у ньому ВМ.

Розрахунки парних коефіцієнтів кореляції Пірсона (табл. 6) виявили значущі зворотні кореляційні зв'язки Cr, Cu з висотою відбору проб над рівнем моря та значущі прямі – між всіма ВМ. Це дозволяє стверджувати, що пилюваті частинки-концентратори ВМ переносяться вітром чи вимиваються атмосферними опадами з більш високих гіпсометричних відміток рельєфу в бік його понижених ділянок.

Таблиця 4

Матриця парних коефіцієнтів кореляції Пірсона для хвостосховища за даними 8 проб АЕ аналізу

Висота, м	Висота, м	Cr	Cu	Pb	Zn
1	1				
Cr	0.44	1			
Cu	–	-0.36	1		
Pb	0.39	–	0.52	1	
Zn	-0.81	–	–	-0.58	1

Таблиця 5

Вміст важких металів вдовж західного борту кар'єру № 1 за даними атомно-емісійного спектрального аналізу

Проба	Висота, м	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
40	69	100	200	100	40	80
41	72	300	50	100	30	200
42	71	40	60	60	40	0
43	70	50	50	50	50	0
44	76	10	10	10	10	0
45	78	20	30	20	20	0
46	81	80	50	50	40	50
47	79	20	40	20	40	0
48	79	80	50	40	40	0
49	79	80	60	40	40	50

Таблиця 6

Матриця парних коефіцієнтів кореляції Пірсона за даними табл. 5

Висота, м	Висота, м	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn
1	1					
Ni	–	1				
Cr	-0.52	–	1			
Cu	-0.65	0.77	0.70	1		
Pb	–	0.79	0.38	0.38	1	
Zn	–	0.96	–	0.77	–	1

Висновки. Аналіз матеріалів, наведених у цій статті, дозволяє зробити наступні висновки щодо можливостей одночасного використання різних методів спектрального аналізу при геохімічних дослідженнях, а також джерел надходження й особливостей міграції ВМ на об'єктах ГЗК:

1. Хоча точність і чутливість напівкількісного АЕ спектрального аналізу невеликі, використання його даних у геохімічних дослідженнях разом з даними АА спектрального аналізу може бути виправдано за умови проведення детальних мінералогічних досліджень проб.

2. Основним джерелом надходження ВМ у ґрунти у Кривому Розі є шлаки і дими металургійних підприємств. Таким джерелом не можуть бути шлами переробних підприємств внаслідок низького вмісту елементів-домішок, у тому числі і важких металів, в породах залізисто-кремневих формацій.

3. При потрапінні ВМ у ґрунти йде їх перерозподіл під дією вітру і атмосферних опадів з перенесенням і накопиченням пилюватих часток – основних концентраторів ВМ, у понижених частинах рельєфу. В цілому, це може приводити до розсіяння ВМ у ґрунтах.

Список використаних джерел

- Kulik D.A. Lithological and geochemical evidence of Fe and Mn pathways during deposition of Lower Proterozoic banded iron formation in the Krivoy Rog basin (Ukraine) / D.A. Kulik, M.N. Korzhnev // *Manganese Mineralisation: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, Geol. Soc. Spec. Publ. – 1997. – № 119. – P. 43-80.
- Багрий І.Д. Досвід комплексної оцінки та картографування факторів техногенного впливу на природне середовище міст Кривого Рогу та Дніпродзержинська / І.Д. Багрий, Ф.М. Білоус, Ю.Г. Вілкул. – К.: Фенікс, 2000. – 110 с.
- Бейзель Н.Ф. Атомно-абсорбційна спектроскопія: учеб. пособие / Н.Ф. Бейзель. – Н.: Новосиб. гос. ун-т., 2008. – 72 с.
- Гринь А. В. Поступление тяжёлых металлов в растения в зависимости от их содержания по миграции / А.В. Гринь, С.К. Ли // Тез. докл. II Всемир. совещ. по миграции загрязнённых веществ в почвах и определённых сферах. – Ленинград, 1980. – С. 46–48.
- Долгова Т.И. Деградация почвенных систем под воздействием пыления, инициируемого предприятиями горнодобывающего комплекса / Т.И. Долгова // *Разработка рудных месторождений*. – 2003. – Вып. 82. – С. 150-159.
- Екоотоксикологічні, гідрохімічні та агрохімічні методи оцінки мінеральних добрив [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.novaecologia.org/voecos-1613-6.html> – Загол. з екрану.
- Жовинський Е.Я. Еколого-геохімічне оцінювання ландшафтів / Е.Я. Жовинський // Навч. посібник "Екогеологія України" [за ред. В.М. Шестопалова]. – К.: ВПЦ "Київський університет". – 2011. – С. 636–656.

8. Изучение тяжёлых металлов в почве [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biofile.ru/bio/35489.html> – Загл. з экрана.

9. Критерії екологічної і геолого-економічної оцінки та мінералогія відходів гірничо-металургійного комплексу Кривбасу / С.О. Довгий, В.В. Іванченко, М.М. Курило та ін. Під заг. ред. М.М. Коржнева. – К.: Ніка-Центр, 2013 – 228с.

10. Маяков І.Д. Екологічна оцінка стану геологічного середовища / І.Д. Маяков – Нетрадиційні екологічні проблеми Кривбасу [за ред. І.М. Малахова]. – Кривий Ріг, 2001. – 60 с.

11. Перельман А.И. Геохимия ландшафта: учеб. пособие. / А.И. Перельман, Б.С. Касимов. – М.: Астрей, 2000. – 768 с.

12. Хасанов Р.Р. Атомно-эмиссионный спектральный анализ: учеб.-метод. пособие / Р.Р. Хасанов, Р.Р. Хусаинов. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2012. – 27с.

References

1. Kulik, D.A., Korzhnev, M.N. (1997). Lithological and geochemical evidence of Fe and Mn pathways during deposition of Lower Proterozoic banded iron formation in the Krivoy Rog basin (Ukraine). *Manganese Mineralisation: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, 119, 43-80.

2. Bagriy, I.D., Bilous, F.M., Vilku, G. (2000). Experience in integrated assessment and mapping of factors of technogenic influence on the natural environment of the cities of Kryvyi Rih and Dneprodzerzhinsk. *Phoenix*. [in Ukrainian].

3. Bayzel, N.F. (2008). Atomic absorption spectrometry. Textbook manual. Novosibirsk State University. [in Russian].

4. Grin, A.V., Li, S. K. (1980). The receipt of heavy metals in plants depending on their content for migration. Thesis of the Second World Meeting on Migration of Contaminated Substances in Soils and Certain Spheres, 46-48. [in Russian].

5. Dolgova, T.I. (2003). Degradation of soil systems because of the influence of dust, initiated by enterprises of the mining complex. Development of ore deposits, 82, 150-159. [in Russian].

6. Ecotoxicological, hydrochemical and agrochemical methods of evaluation of mineral fertilizers. URL: <http://www.novaeologia.org/voecos-1613-6.html> [in Ukrainian].

7. Zhovinsky, E.Y. (2011). Ecological-geochemical assessment of landscapes. Textbook "Ecology of Ukraine". K.: Kyiv University, 636-656. [in Ukrainian].

8. Studying of heavy metals in soils. URL: <http://biofile.ru/bio/35489.html> [in Russian].

9. Dovgy, S.O., Ivanchenko, V.V., Kurylo, M.M. et al. (2013). Criteria of ecological and geological-economic assessment and mineralogy of waste from mining metallurgical complex Kryvbas. K.: Nika-Center. [in Ukrainian].

10. Mayakov, I.D. (2001). Environmental assessment of the geological environment. Non-traditional environmental problems of Krivbas. Ed. Malakhov I.M. [in Ukrainian].

11. Perelman, A.I., Kasimov, B.S. (2000). Geochemistry of the landscape. Tutorial. M.: Astrea. [in Russian].

12. Khasanov R.R. (2012). Atomic-emission spectral analysis: Educational-methodical manual. Kazan (Privolzhsky) Federal University. [in Russian].

Надійшла до редколегії 15.12.17

S. Kosharna, PhD student

E-mail: sofiia.kosharna@ukr.net

M. Korzhnev, Dr. Sci. (Geol.-Min.), Prof.

E-mail: mncorzhnev@google.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology

90 Vasilkivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

HEAVY METALS ON TECHNOGENIC OBJECTS OF MINING AND PROCESSING ENTERPRISES OF THE KRYVYI RIG BASIN

The goal of the paper is to determine and explain the patterns of distribution of heavy metals in the territories of ore mining and processing enterprises in Kryvyi Rig and to substantiate the legitimacy of applying the method of semiquantitative atomic emission spectral analysis in such studies.

Methodology. In the course of the study, various methods of spectral analysis (semiquantitative atomic emission and atomic absorption using 0.5 M HCl and 2 M HNO₃) were used in the analysis of soil contamination, and their comparison was made.

Results. The content and distribution of heavy metals in soils at the sites of mining and processing enterprises depends primarily on the share of different sedimentary material in them. These are: material of the weathering crust of granites and rocks of greenstone belts of the Middle Dnieper, as well as rocks of the Kryvyi Rig series; products of iron ore beneficiation at mining and processing enterprises and sediments formed during discharge of highly mineralized mine and industrial waters of enterprises; material of slags and smokes of metallurgical enterprises, introduced by the wind; products of domestic waste treatment. The main sources of heavy metals in the soils of the Kryvyi Rig are slags and smokes of metallurgical enterprises. Such a source cannot be the sludge of processing enterprises because of the low content of impurity elements in iron banded formations, including heavy metals. When heavy metals fall onto the soil, their redistribution occurs under the influence of wind and atmospheric precipitation, with the transfer and accumulation of clay-scale particles, the main concentrators of heavy metals, into the lower places of the relief. In general, this leads to the dispersion of heavy metals in soils.

Scientific novelty. The factors of geochemical migration of heavy metals within the local geochemical arenas of ore mining and processing enterprises are determined.

Practical significance. The educed conformities to law of migration of heavy metals open possibility of more exact prognosis of their distribution in soils on the objects of mining and processing enterprises.

Keywords: heavy metals, geochemical migration factors, local geochemical landscapes, methods of spectral analysis.

C. Кошарная, асп.

E-mail: sofiia.kosharna@ukr.net

M. Коржнев М., д-р геол.-минералог. наук, проф.

E-mail: mncorzhnev@google.com

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская, 90, г. Киев, 03022, Украина

ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ НА ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ КРИВОРОЖСКОГО БАСЕЙНА

Цель. Определить и объяснить закономерности распределения тяжёлых металлов на территориях техногенных объектов горно-обогатительных комбинатов (ГОК) в Кривом Роге и обосновать правомерность применения метода полуквантитативного атомно-эмиссионного спектрального анализа при таких исследованиях.

Методика. При выполнении исследования при анализе загрязнения почвы были применены разные методы спектрального анализа (полуквантитативный атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный с использованием 0,5M HCl и 2M HNO₃), проведено их сравнение.

Результаты. Содержание и распределение тяжёлых металлов в почвах на объектах ГОК зависит, главным образом, от долевого участия в них разного осадочного материала. Это: материал коры выветривания гранитов и пород зеленокаменных поясов Среднего Приднепровья, а также пород криворожской серии; продукты обогащения железных руд на ГОКах и осадки, сформированные при сбросе высокоминерализованных шахтных и технических вод предприятий; материал шлаков и дымов металлургических предприятий, принесённый ветром; продукты переработки бытовых отходов. Основным источником поступления тяжёлых металлов в почвы в Кривом Роге являются шлаки и дымы металлургических предприятий. Таким источником не могут быть шламы перерабатывающих предприятий из-за низкого содержания в породах железисто-кремнистых формаций элементов-примесей, в том числе и тяжёлых металлов. При попадании тяжёлых металлов в почвы идёт их перераспределение под действием ветра и атмосферных осадков с переносом и накоплением частиц глинистой размерности – основных концентраторов тяжёлых металлов в низкие места рельефа. В целом, это может приводить к рассеянию тяжёлых металлов в почвах.

Научная новизна. Определены факторы геохимической миграции тяжёлых металлов в пределах локальных геохимических арен техногенных объектов горно-обогатительных комбинатов.

Практическая значимость. Выявленные закономерности миграции тяжёлых металлов открывают возможность более точного прогноза их распределения в почвах на объектах ГОК.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, факторы геохимической миграции, локальные техногенные геохимические ландшафты, методы спектрального анализа.