

УДК 502.171:622.333+550.42:546.711(477.83)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ МАРГАНЦА В ЗОНЕ ТЕХНОГЕНЕЗА ОТВАЛОВ УГОЛЬНЫХ ШАХТ

И. Н. КОЧМАР¹⁾, В. В. КАРАБЫН¹⁾

¹⁾Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности,
ул. Клепаревская, 35, 79007, Львов, Украина

Исследуется оценка факторов экологической опасности окружающей среды в зоне влияния шахты Визейская Львовско-Волинского каменноугольного бассейна на основе распределения различных форм марганца в породах террикона и установления закономерностей распространения форм марганца в зоне техногенеза. В аргиллитах, алевролитах, песчаниках, угле террикона и почвах в зоне техногенеза шахты установлены концентрации марганца в валовой форме, а также солянокислых, ацетатно-аммонийных и водорастворимых экстрактов. Содержание валовых форм марганца в породах терриконов шахты Визейская изменяется от 118,61 мг/кг до 3849,61 мг/кг и в среднем составляет 1181,14 мг/кг. По отношению к валовой форме коэффициенты концентрации марганца в солянокислом экстракте меняются от 0,014 до 0,242 в породах и от 0,86 до 0,94 в почвах; в ацетатно-аммонийном – от 0,020 до 0,177 в породах и от 0,23 до 0,34 в почвах; в водном экстракте – от 0,0005 до 0,072 в породах. Установлены закономерности изменения концентрации разных миграционных форм марганца между негорелыми и перегорелыми породами, а также в породах разного гранулометрического состава. Результаты исследований дают основание оценить породы террикона шахты Визейская в части распространения различных форм марганца в породах и почвах как пригодные к использованию и безопасные для окружающей среды.

Ключевые слова: угледобыча; формы нахождения металлов; экологическая безопасность; геохимия марганца; миграция.

ECOLOGICAL ASPECTS OF MANGANESE GEOCHEMISTRY IN THE ZONE OF MINING WASTE HEAPS TECHNOGENESIS

I. N. KOCHMAR^a, V. V. KARABYN^a

^aLviv State University of Life Safety, Klyparivska street, 35, 79007, Lviv, Ukraine
Corresponding author: irynalevytska1@gmail.com

In this article the assessment of the environmental hazards in the zone affected by the Vizeiska Mine is presented. The main reason of its negative effect is caused by the distribution of various forms of manganese in the rocks of the waste heaps. The assessment is based on the establishment of the patterns of manganese form distribution in the technogenesis zone. The concentrations of manganese in total form and in hydrochloric acid, acetate-ammonium and water-soluble extracts are established in mudstones, siltstones, sandstones, coal waste heaps and soils in the technogenesis zone of the mine. The content of total forms of manganese in the rocks of the Vizeyska mine waste heaps changes from 118,61 mg/kg to 3849,61 mg / kg and an average content is 1181,14 mg / kg. Relative to the total form, the concentration coefficients of manganese in the hydrochloric acid extract vary from 0,014 to 0,242 in rocks and from 0,86 to 0,94 in soils; in acetate-

Образец цитирования:

Кочмар И. Н., Карабын В. В. Экологические аспекты геохимии марганца в зоне техногенеза отвалов угольных шахт // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2017. № 4. С. – 81–91.

For citation:

Kochmar I. N., Karabyn V. V. Ecological aspects of manganese geochemistry in the zone of mining waste heaps technogenesis. *J. Belarus. State Univ. Ecol.* 2017. No. 4. P. 81–91. (in Russ.).

Авторы:

Ирина Николаевна Кочмар – преподаватель кафедры экологической безопасности.
Василий Васильевич Карабын – кандидат геологических наук, доцент; заведующий кафедрой экологической безопасности.

Authors:

Iryna N. Kochmar, lecturer of the department of ecological safety.
irynalevytska1@gmail.com
Vasyl V. Karabyn, PhD (geology), associate professor; head of the department of ecological safety.
vasyl.karabyn@gmail.com

ammonium – from 0.020 to 0.177 in rocks and from 0,23 to 0,34 in soils; in the water extract – from 0,0005 to 0,072 in the rocks. The patterns of variation in the concentration of different migration forms of manganese between unburnt and burnt rocks, as well as in rocks of different granulometric composition, are established.

The results of the research give an opportunity for evaluating the rocks of the Vizeyska Mine waste heaps in the area, where various forms of manganese is present in rocks and soils. These rocks are suitable for use and safe for the environment.

Key words: coal-mining; heavy metals speciation; environmental safety; geochemistry of manganese; migration.

Введение

Наличие увеличенных концентраций тяжелых металлов в почвах, породах и отходах угледобычи могут служить причиной нарушения экологического равновесия на отдельных участках геологической среды. Большое значение в данном случае играют подвижные формы тяжелых металлов, которые могут вымываться из отходов угледобычи и попадать в почву, наземные и подземные водные ресурсы, а также поглощаться растениями. Среди ряда тяжелых металлов, марганец интересен значительной биодоступностью, большой изменчивостью его содержания в различных составляющих окружающей среды.

Марганец является одним из наиболее распространенных микроэлементов в литосфере. Среднее содержание марганца в земной коре 1000 мг/кг [1], его содержание в горных породах изменяется в пределах 350–2000 мг/кг. В глобальном масштабе содержание марганца в почвах изменяется от 10 до 9000 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 200–800 мг/кг [2]. Известно около 250 минералов, в которых Mn является главным компонентом [3]: пиролюзит ($MnO_2 \cdot xH_2O$), манганит ($MnO(OH)$), браунит ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$), родохрозит ($MnCO_3$) и др. Наиболее распространенным в породообразующих силикатных минералах является его окисленное состояние Mn^{+2} . Катион Mn^{2+} обладает способностью замещать двухвалентные катионы некоторых элементов (Fe^{2+} , Mg^{2+}) в силикатах и оксидах [2]. Вследствие этого марганец концентрируется в почвенных горизонтах, обогащенных оксидами и гидроксидами железа. Вследствие большой биофильности Mn также аккумулируется в верхнем слое почвы в результате его фиксации органическим веществом.

Кларк марганца в почвах земного шара 545 мг/кг, кларк городских почв – 729 мг/кг [2; 4]. Региональные кларки марганца для почв Украины, мг/кг [по А. И. Фатееву]: Полесье 395 (от 75 до 1400), Лесостепь 735 (от 240 до 3000), Степь 670 (от 200 до 1600), Карпаты: предгорье 676 (от 150 до 1575), горные районы 924 (от 500 до 1500) [5].

Поведение марганца в поверхностных отложениях исключительно сложное и зависит от различных факторов, в том числе наибольшее значение имеют рН и Eh среды [2; 6]. Наибольшую подвижность Mn имеет в условиях восстановительной кислой среды, где имеются ионы в виде Mn^{2+} в форме закисных солей хлоридов, сульфатов, бикарбонатов.

Наибольшее количество подвижных форм марганца находится в дерново-подзолистых почвах – 50–150 мг/кг, меньше в черноземах – 1–75 мг/кг, сероземах – 1,5–125 мг/кг, в каштановых и бурых почвах – 1,5–75 мг/кг. Наименьшее количество подвижных форм марганца наблюдается в карбонатных и перегнойно-карбонатных почвах [2]. Растворимые формы марганца имеют важное экологическое значение, поскольку его содержание в растениях зависит главным образом от растворимости в почвах. В хорошо дренированных почвах растворимость Mn всегда возрастает с увеличением кислотности почв [2; 7]. Содержание общего и подвижного марганца (в мг/кг) в почвах стран СНГ, по данным [8], представлены в табл. 1.

Основными барьерами на пути перемещения марганца в почве является щелочная среда, карбонаты, а также повышенное содержание гумуса [8]. В аэробных условиях марганец характеризуется низкой растворимостью. В щелочной среде растворимость может снижаться в связи с образованием гидроксидов.

Поглощение Mn растениями осуществляется в результате метаболических процессов, поскольку он транспортируется в растениях в виде Mn^{2+} . В общем случае марганец активно поглощается и быстро переносится растениями.

Следует подчеркнуть, что содержание марганца в растениях зависит не только от их природы, но и от общего его количества в почвах, которое во многом определяется свойствами последних. Обычно наибольшие количества легко доступного для растений Mn характерны для кислых и затопляемых почв. Для его концентрации в растениях характерна отрицательная корреляция с рН почв и положительная с содержанием органического вещества [9].

Все растения отличаются специфической потребностью в марганце, поскольку наиболее важной его функцией является участие в окислительно-восстановительных реакциях. Марганец участвует

в кислородобразующей системе фотосинтеза, а также играет основную роль в переносе электронов фотосинтезирующей системы [2; 10].

Таблица 1

Содержание общего и подвижного марганца (в мг/кг) в почвах стран СНГ (по данным [8])

Table 1

The content of total and mobile forms of manganese (in mg / kg) in the soils of the CIS countries (according to [8])

Почва	Общий марганец (границы колебаний)	Подвижный марганец (границы колебаний)
Подзолистые песчаные	170 (40–330)	–
Подзолистые глинистые	1270 (230–7200)	590 (60–1700)
Болотные	330 (50–1000)	320 (190–640)
Серые лесные	1000 (149–3980)	460 (115–1360)
Черноземы	840 (200–5600)	430 (54–2100)
Каштановые	960 (600–1270)	410 (210–640)
Засоленные	730 (400–1640)	420 (130–840)
Сероземы	790 (310–3800)	–
Красноземы	1440 (200–4000)	–
Горные	1170 (100–650)	670 (60–1220)

Все растения отличаются специфической потребностью в марганце, поскольку наиболее важной его функцией является участие в окислительно-восстановительных реакциях. Марганец участвует в кислородобразующей системе фотосинтеза, а также играет основную роль в переносе электронов фотосинтезирующей системы [2; 10].

Содержание Mn в растениях колеблется от 0,0001 до 0,02 %. В условиях дефицита этого элемента в первую очередь уменьшается продуцирование фотосинтетического кислорода, а содержание хлорофилла и сухой массы листьев меняется незначительно. Нарушение фотосинтеза сопровождается резким уменьшением содержания углеводов в растениях, особенно в корнях [2; 11].

Угли обеднены марганцем по сравнению с породами земной коры и почвами. По данным М. П. Кетрис, среднее содержание этого элемента в бурых углях составляет 100 г/т, в каменных – 70 г/т. В то же время известны угли с аномально высоким содержанием марганца, например, угли пласта h10 юго-западного Донбасса содержат этот металл в количестве до 1640 мг/кг [12]. По данным [13], содержание Mn в растительности на отвалах угледобычи в пределах Нововольнского горнопромышленного района Львовского каменноугольного бассейна колеблется в пределах 5,4–80,3 мг/кг.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) марганца в почвах с учетом фона составляет 1500 мг/кг (валовое содержание), лимитирующий показатель вредности – общесанитарный. Что касается подвижной формы марганца с учетом фона (кларка) ПДК этого металла в экстракте 0,1 н H₂SO₄ для чернозема – 700 мг/кг; дерново-подзолистых почв с pH 4,0 – 300,0 мг/кг, pH 5,1 – 6,0–400,0 мг/кг, pH 6,0 – 500,0 мг/кг. В экстракте ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 ПДК для чернозема – 140 мг/кг, дерново-подзолистых почв с pH 4,0 – 60,0 мг/кг, pH 5,1 – 6,0–80,0 мг/кг pH 6,0 – 100 мг/кг [14].

Цель исследования – оценка факторов экологической опасности окружающей среды в зоне влияния шахты Визейская Львовско-Волынского каменноугольного бассейна, вызванных распределением различных форм марганца в породах терриконов шахты.

Объектом исследований является отвальные породы и почвы в зоне влияния шахты Визейская, которая относится к Червоноградскому горно-промышленному району Львовско-Волынского каменноугольного бассейна (ЛВБ). Шахта введена в эксплуатацию в 1960 г. (ее производственная мощность достигала 0,25 млн т угля в год), свою работу прекратила в 2009 г. Добыча угля сопровождалась накоплением на поверхности значительного количества отвальных пород. Терриконы расположены на расстоянии 250 м северо-восточнее шахты на аллювиальных отложениях р. Раты и водно-ледниковых отложениях на отметке 195 м. Атмосферные осадки с террикона попадают непосредственно в р. Рату [15], поэтому определение концентрации подвижных форм тяжелых металлов является весьма актуальным (рис. 1). Площадь основания террикона шахты Визейская составляет 225 000 м², высота 10–40 м. Угол откоса пород – 25–47°. В терриконе накоплено 5 100 000 м³ породы. Террикон неоднороден по строению, состоит из двух взаимосвязанных частей – западной и восточной. Западная часть террикона составлена

преимущественно горелыми породами в форме усеченного конуса, восточная – негорелыми, сформированными в плоский отвал. На склонах террикон частично рекультивирован путем насыпания слоя песка и суглинков толщиной 0,5–0,7 м, который порос травой [15].

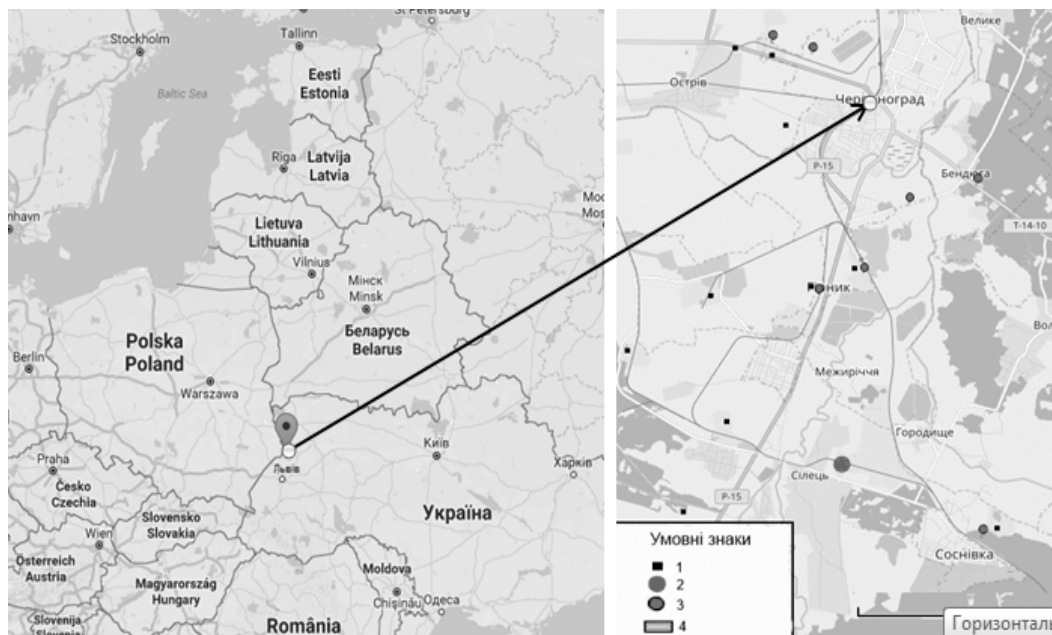


Рис. 1. Карта расположения объектов угледобычи Червоноградского горнопромышленного района ЛВБ (по [16]):
1 – шахта, 2 – шахта Визейская, 3 – вода питьевая и техническая, 4 – автомобильные дороги

Fig. 1. Map of the location of coal mining objects in the Chervonogradsky mining region of the LVB (from [16]):
1 – mine, 2 – Vizeiska mine, 3 – drinking and technical water, 4 – motor roads

Предметом исследований являются факторы экологической опасности окружающей среды в зоне влияния шахты Визейская, вызванные присутствием различных форм марганца в породах терриконов шахты.

Оценка факторов экологической опасности является актуальной задачей, особенно в зоне влияния объектов повышенной техногенной опасности, потенциальных источников загрязнения питьевых вод и тому подобное. Следует также отметить, что Львовщина относится к территориям с высокой удельной плотностью объектов повышенной опасности – 38,5 объектов/тыс. км² [17], что создает необходимость более детальной экологической оценки и постоянно действующего мониторинга таких объектов [18–20].

Материалы и методы исследования

Отбор проб пород проводился согласно ГОСТ 17.4.4.02–84 непосредственно с террикона. Отобрано 20 проб пород из разных его частей террикона. Осуществлено макроскопическое описание пород, установлено их количественные соотношения. Породы расфасованы по литологическому составу. Также отобрано 10 проб почвы на расстояниях 50 и 200 м от подножия террикона. Все пробы были высушены, измельчены. Экстракты из пород осуществляли из объединенных проб. Объединены пробы негорелых аргиллитов, горелых аргиллитов, негорелых алевролитов, горелых алевролитов, горелых песчаников, негорелого угля, почв на расстояниях 50 и 200 м от террикона.

Приготовление растворов экстрактов из пород и почв осуществлено по ГОСТу 4770.9:2007. Валовую форму Mn определяли после разрушения породы 1 н. HNO₃ в присутствии H₂O₂. Кислоторастворимую форму марганца определяли в экстракте 0,1 н раствора HCl, подвижные формы с ацетатно-аммонийного буферного раствора (ААБР) с рН 4,8, и водном экстракте с использованием дистиллированной воды. При изготовлении экстрактов использовались отдельные нативные навески проб. Соблюдено соотношение масс «порода–раствор» 1:10.

Установление концентрации марганца в исследуемых образцах осуществляли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра ААС-115-М-1 [21].

Кислоторастворимая форма тяжелых металлов считается основной техногенной составляющей в запасе тяжелых металлов в почве [22]. ААБР извлекает в основном химические элементы в ионообменной форме, которые являются наиболее доступными для растений, поэтому те количества металлов, которые

изъяты ААБР, называют биодоступными. Следует отметить, что ацетат-аммонийный экстракт, кроме изъятия обменных форм, способствует экстракции некоторых количеств металлов из органических веществ, оксидов и гидроксидов [23].

Относительно оценки металлов, которые изымаются ацетатно-аммонийными и водными экстрактами, нет терминологической определенности. В подавляющем большинстве научных работ [24–27] и стандартов (ДСТУ 4770.1: 2007–4770.9: 2007) те количества металлов, которые извлечены ацетатно-аммонийным буферным раствором, отождествляют с подвижными формами металлов. В работе [28] к подвижным формам зачисляют те количества металлов, которые изъяты из почвы ААБР и солянокислым экстрактом (1 н HCl). В то же время подвижными, конечно, являются металлы, извлеченные водным экстрактом. Во избежание недоразумений, мы в данном исследовании избегаем использовать термин «подвижная форма» и будем пользоваться терминами «ацетатно-аммонийный экстракт» и «водный экстракт».

Результаты исследования и обсуждение

Литологический и минеральный состав пород. Породы террикона шахты Визейская представлены горелыми и негорелыми аргиллитами, алевролитами, песчаниками, углем в соотношении 55:25:15:2. Литологическое описание пород приведены ниже по результатам исследований И. Б. Кныша [15].

Аргиллиты серые до черного. Основная масса представлена глинистыми минералами: гидрослюдой, каолинитом и частично хлоритом. Алевролиты серые и темно-серые, слабослоистые, размером зерен > 0,07 мм. Содержат кварц (до 70 %), полевые шпаты (8–10 %), слюды (3–6 %), уголь (2 %), гидрогетит-лимонит (180 зерен на 0,01 г породы), пирит (до 150 зерен на 0,01 г породы фракции 0,1–0,01 мм).

Песчаники светло-серые, серые с зеленоватым или бурым оттенком размером зерен – до 1 мм. Содержат кварц (50–60 %), полевые шпаты (1–10 %), слюды (до 10 %), пирит (до 360 зерен на 0,01 г породы фракции 0,25–0,1 мм), гидрогетит-лимонит (220 зерен на 0,01 г породы), уголь (24 обломки на 0,01 г породы). В породах установлены также хлорит, халькопирит, изредка встречаются лейкоксен, гранат, циркон. Уголь шахты Визейская является гумусовым по происхождению. Главные минеральные включения в угле – глинистый материал, пирит и кальцит. Всего в смеси пород количество пирита не превышает 2,6 %. Зольность смеси пород террикона колеблется от 41 до 98 % (дисперсия 187) и в среднем составляет 72 %, что несколько ниже, чем на других терриконах бассейна (75–79 %).

Изменчивость содержания валовых форм марганца. Среднее содержание марганца в углях ЛВБ составляет 164 мг/кг, углях шахты Визейская 163,7 г/т [15], что в 2,3 раза больше в сравнении с его кларком в каменных углях мира. Породы терриконов Львовско-Волынского каменноугольного бассейна содержат марганец в концентрациях от 390 мг/кг до 2076 мг/кг. Опубликованных данных по распространению марганца в отдельных разновидностях пород угольной формации ЛВБ крайне мало, а информация о концентрации металлов в смеси пород является менее пригодной для прогнозирования геохимических и экологических изменений (табл. 2).

Данные табл. 2 свидетельствуют о крайне высокой изменчивости содержания марганца в породах терриконов шахт Червоноградского горно-промышленного района ЛВБ. Наиболее изменчивой является концентрация марганца в песчанике 1350,0–2036,9 мг/кг. Следует отметить об отсутствии единой схемы концентрации марганца в породах различного литологического состава: концентрация марганца возрастает в ряде алевролит – песчаник – аргиллит на терриконах шахты Визейская и Межиричанская, а также в ряде аргиллит – алевролит – песчаник на терриконе шахты Червоноградская.

По данным наших исследований (табл. 3), концентрация валовой формы марганца в породах терриконов шахты Визейская меняется от 118,61 мг/кг до 3849,61 мг/кг и в среднем составляет 1181,14 мг/кг. Наиболее высокое содержание марганца обнаружено нами в перегорелых алевролитах, наименьшее в песчаниках. Коэффициенты концентрации марганца в негорелых разновидностях пород относительно кларка в осадочных породах следующие: уголь (2,0), алевролит (0,9), аргиллит (0,7); в перегорелых образцах: алевролит (5,8), аргиллит (1,0), песчаник (0,2).

В почвах, отобранных в зоне влияния террикона шахты Визейская, содержание валовых форм марганца составляет 7,99 мг/кг на расстоянии 50 м и 10,57 мг/кг на расстоянии 200 м от террикона.

Изменчивость содержания марганца в солянокислом и ацетат-аммонийном экстрактах. Результаты исследований распространения различных форм Mn в зоне техногенеза терриконов угольных шахт крайне мало. Обусловлено это прежде всего высокой трудоемкостью и стоимостью таких исследований. Вместе с тем именно информация о кислоторастворимой, биодоступной, подвижной форме является важнейшей для оценки экологической безопасности и прогнозирования миграции при сравнении результатов исследований. Не всегда аналитические определения осуществляются одинаковыми методами, что является проблематичным.

Содержание валовых форм марганца в породах терриконов угольных шахт
Львовско-Волинского каменноугольного бассейна

Table 2

The content of total forms of manganese in the rocks of coal waste heaps of the Lvivsko-Volynsky Coal Basin

Шахта	Концентрация марганца, мг/кг				Источник
	Аргиллит	Алевролит	Песчаник	Смесь пород	
Визейская	2061,6	1088,6	1607,6	1910,0	[15]
Межиричанская	2076,0	1100,0	1350,0	577,4	[29]
Червоноградская	1631,8	1751,0	2036,9	1270,0	[30]
Нововолинская 1	–	–	–	390,0	[31]
Нововолинская 2	–	–	–	770,0	[31]
Нововолинская 3	–	–	–	590,0	[31]
Нововолинская 4	–	–	–	560,0	[31]
Нововолинская 5	–	–	–	570,0	[31]
Нововолинская 6	–	–	–	560,0	[31]
Нововолинская 8	–	–	–	504,0	[31]

В породах террикона шахты Визейская самая большая концентрация марганца в кислоторастворимом экстракте обнаружена нами в негорелом угле (218,26 мг/кг), меньшая – в негорелых алевролитах (152,48 мг/кг), перегоревших алевролитах (145,34 мг/кг) и наименьшая – в перегоревших аргиллитах (9,90 мг/кг) (табл. 3).

Таблица 3

Распределение содержания различных форм марганца в породах террикона шахты Визейская и почвах
зоны ее воздействия

Table 3

Distribution of various forms of manganese in the rocks of the Vizeyska mine waste heaps and soils in the zone of its impact

Наименование породы	Содержание Mn, мг/кг			
	Валовая форма	Солянокислый экстракт	Ацетатно-аммонийный экстракт	Водный экстракт
Негорелий аргиллит	457,22	65,67	16,48	16,5
Перегорелий аргиллит	686,52	9,90	14,5	5,5
Негорелий алевролит	630,99	152,48	33,96	11,0
Перегорелий алевролит	3849,61	145,34	95,43	2,19
Перегорелий песчаник	118,61	28,29	20,96	8,5
Негорелий уголь	1343,87	218,26	26,53	1,99
Почва, 50 м от террикона	7,99	7,53	2,69	< 0,1 (н. ч. м)*
Почва, 200 м от террикона	10,57	9,12	2,45	< 0,1 (н. ч. м)*

* н. ч. м. – ниже чувствительности метода.

Уменьшение содержания марганца в ацетатно-аммонийном экстракте является несколько иным: перегоревший алевролит (95,43 мг/кг) – негорелый алевролит (33,96 мг/кг) – уголь (26,53 мг/кг) – песчаники (20,96 мг/кг) – негорелий и перегоревший аргиллиты (16,48 и 14,5 мг/кг) (табл. 3). Если сравнивать, то в смеси пород с отвала шахты им. Я. Свердлова (Луганская обл.) концентрация марганца составляет 67,29 мг/кг, в свежей породе 61,76 мг/кг, в выветренной породе 43,78 мг/кг, в перегорелой породе 5,66 мг/кг [32].

Почвы в зоне влияния террикона шахты Визейская содержат марганец, извлекаемый соляно-кислой, вытяжкой в количестве 7,53 мг/кг и 9,12 мг/кг, в ацетат-аммонийной – 2,69 мг/кг и 2,45 мг/кг на расстоянии 50 и 200 м соответственно

В зоне влияния шахты им. Я. Свердлова на расстоянии 100 м от отвала концентрация марганца в ААБР колеблется в пределах 29,55–73,43 мг/кг, у подножия террикона 37,80 мг/кг [32], что значительно превышает установленные нами количества.

Результаты исследования и их обсуждение

Уровень опасности загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Изменчивость содержания водорастворимых форм марганца. Водорастворимые формы тяжелых металлов непосредственно участвуют в круговороте воды, поэтому контроль их распространения очень важен для оценки экологической безопасности территории.

В породах террикона шахты Визейская наибольшая концентрация марганца обнаружена нами в негорелом аргиллите (16,5 мг/кг), меньшая – в негорелом алевролите (11,0 мг/кг), наименьшая – в негорелом угле (1,99 мг/кг). В почвах на расстоянии 50 и 200 м от террикона марганца в водной вытяжке не было обнаружено (табл. 3). При сравнении результатов установлено, что в отвальных шахтных породах Западного Донбасса содержание водорастворимых форм марганца меняется от 0,3 до 100 мг/кг, среднее значение 26,5 мг/кг [33].

Уровень опасности загрязнения окружающей среды определяется концентрацией подвижных форм тяжелых металлов, поскольку они являются биодоступными и, имея высокую миграционную способность, могут загрязнять воды, в том числе питьевого назначения. В то же время концентрация валовых и кислоторастворимых форм тяжелых металлов информирует исследователя о накоплении этих элементов, поскольку в условиях гипергенеза валовые и кислоторастворимые формы со временем могут перейти в подвижные. Большинство данных по содержанию тяжелых металлов в породах и почвах касаются их валовых форм. Учитывая это, важно знать соотношение между концентрациями химических элементов в различных формах, что позволит прогнозировать концентрации подвижных форм элементов, зная их концентрации в валовой форме.

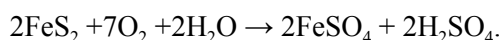
Закономерности изменчивости концентраций разных форм марганца в породах и почвах. Породы отвала шахты Визейская характеризуются очень изменчивыми коэффициентами переходов между различными формами марганца. По отношению к валовой форме коэффициенты концентрации марганца в солянокислом экстракте меняются от 0,014 до 0,242 в породах и от 0,86 до 0,94 в почвах; в ацетатно-аммонийном – от 0,02 до 0,177 в породах и от 0,23 до 0,34 в почвах; в водном экстракте – от 0,0005 до 0,072 в породах (рис. 2).

Наиболее высокими коэффициентами перехода марганца с нативных проб в солянокислый экстракт характеризуются почвы, меньшими – негорелый алевролит, перегорелый песчаник, негорелый уголь и незначительными – перегорелый алевролит и перегорелый аргиллит; в ацетатно-аммонийном экстракте вытяжки наибольшими показателями характеризуются почвы и песчаник, наименьшими – аргиллиты, алевролиты, и негорелый уголь; в водном экстракте самыми высокими коэффициентами перехода характеризуется песчаник, меньшими – негорелый аргиллит, незначительными – перегорелый аргиллит, алевролит и негорелый уголь.

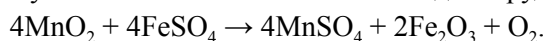
Следует отметить, что в почве, с удалением от террикона, содержание валовой кислоторастворенной формы марганца увеличивается. Это может происходить вследствие высокой миграционной способности этого металла в восстановительной среде, которая должна формироваться на участках интенсивного окисления органических соединений, а также фиксации марганца при переходе восстановительной обстановки в окислительную.

Основным источником образования подвижной формы Mn^{2+} может быть взаимодействие ферум (II) сульфата и пиролюзита, которая проходит следующие стадии:

I стадия. Суммарное уравнение многостадийного процесса преобразования пирита (ферум (II) персульфид) в ферум (II) сульфат:



II стадия. Взаимодействие при повышенных температурах $FeSO_4$ с пиролюзитом (важнейшей руды марганца), который является спутником залежей железных и медных руд:



III стадии. Диссоциация $MnSO_4$ – соль хорошо растворимая, потому мигрирует с террикона в грунты и водные объекты:





Рис. 2. Коэффициенты концентрации марганца в солянокислой, ацетатно-аммонийной и водной вытяжках относительно валовой формы: 1 – негорелый аргиллит, 2 – перегорелый аргиллит, 3 – негорелый алевролит, 4 – перегорелый алевролит, 5 – перегоревший песчаник, 6 – негорелый уголь, 7 – почва на расстоянии 50 м от террикона, 8 – почва на расстоянии 200 м от террикона

Fig. 2. Coefficients of manganese concentration in hydrochloric acid, acetate-ammonium and aqueous extracts relative to the total form: 1 – unburnt mudstone, 2 – burnt argillite, 3 – unburnt siltstone, 4 – burnt siltstone, 5 – burnt sandstone, 6 – unburnt coal, 7 – soil at a distance of 50 m from the waste heaps, 8 – soil at a distance of 200 m from the waste heaps

Закономерности изменений концентраций марганца вследствие термического выветривания пород. По данным [15], горелые породы террикона шахты Визейская по сравнению с негорелыми, концентрируют марганец в валовой форме с коэффициентом 2,15. Что касается других шахт, то перегоревшие породы террикона шахты Межиричанская концентрируют марганец с коэффициентом 0,7, то есть при горении пород установлено уменьшение концентрации этого элемента [29].

Исходя из результатов наших исследований, горелые аргиллиты и алевролиты террикона шахты Визейская по сравнению с их негорелыми аналогами, характеризуются более высоким содержанием валовых форм марганца, чем их негорелые аналоги, но иные формы этого элемента изменяют свою концентрацию вследствие горения пород преимущественно противоположно (рис. 3).

Следует отметить, что увеличение концентрации валовых форм марганца в перегорелых породах растет с увеличением гранулометрического состава. Также с увеличением их гранулометрического состава пород возрастает интенсивность уменьшения водорастворимых концентраций марганца в перегорелых породах.

Увеличение валовых концентраций марганца в перегорелых породах в сравнении с негорелыми можно объяснить концентрированием минерального скелета породы вследствие выгорания ее органической части. Подвижные формы, особенно водорастворимые, извлекаются из пород в процессе горения, поэтому их концентрация в перегорелых породах значительно меньше.

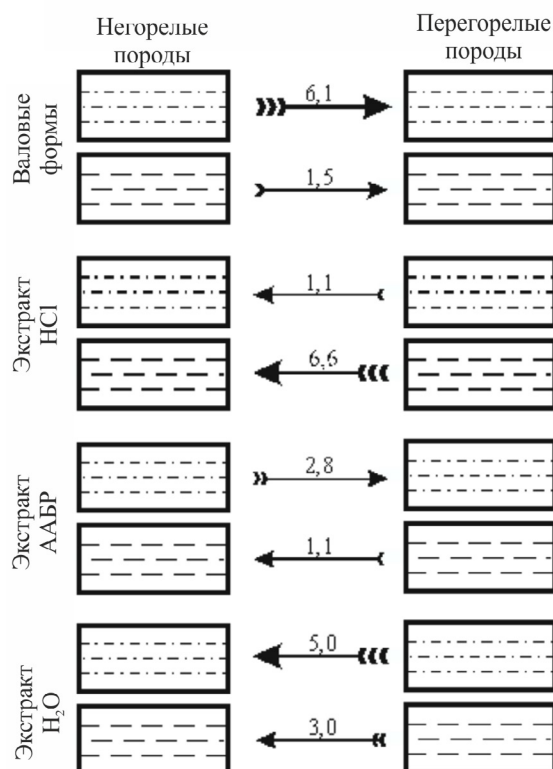


Рис. 3. Характеристика изменений концентрации марганца в негорелых и перегорелых породах террикона шахты Визейская: 1 – алевролит, 2 – аргиллит; стрелками показано направление роста концентрации, цифрами – коэффициенты концентрации

Fig. 3. Characteristic of the changes in the concentration of manganese in the unburnt and burnt rocks of the Vizeyka mine waste heaps: 1 – siltstone; 2 – argillite, arrows indicate the direction of concentration growth, in figures – concentration coefficients

Заклучение

Таким образом, шахта Визейская относится к Львовско-Волынскому каменноугольному бассейну, породы ее террикона представлены горелыми и негорелыми аргиллитами, алевролитами, песчаниками, углем в соотношении 55: 25: 15: 2.

Содержание валовых форм марганца в породах терриконов шахты Визейская изменяется от 118,61 мг/кг до 3849,61 мг/кг и в среднем составляет 1181,14 мг/кг. Наибольшие содержания марганца обнаружены нами в алевролитах, наименьшие – в песчаниках. В почвах, отобранных в зоне влияния террикона, содержание валовых форм марганца составляет 7,99 мг/кг на расстоянии 50 м и 10,57 мг/кг на расстоянии 200 м от террикона.

Коэффициенты концентрации марганца в негорелых разновидностях пород относительно кларка в осадочных породах убывают в ряду: уголь – алевролит – аргиллит; в перегорелых образцах: алевролит – аргиллит – песчаник.

В кислоторастворимом экстракте уменьшение концентрация марганца происходит в ряду: негорелый уголь – негорелый и перегорелый алевролит – негорелый аргиллит – песчаник – перегорелый аргиллит. Уменьшение содержания марганца в ацетатно-аммонийном экстракте происходит в иной последовательности: перегорелый и негорелый алевролит – уголь – песчаники – негорелый и перегорелый аргиллит. В водном экстракте концентрации марганца убывают в ряду: негорелый аргиллит – негорелый алевролит – песчаник – перегорелый аргиллит – перегорелый алевролит. По отношению к валовой форме коэффициенты концентрации марганца в солянокислом экстракте меняются от 0,014 до 0,239 в породах и от 0,86 до 0,94 в почвах; в ацетатно-аммонийном – от 0,020 до 0,177 в породах и от 0,23 до 0,34 в почвах, в водном экстракте от 0,0005 до 0,072 в породах. Увеличение концентрации валовых форм марганца в перегорелых породах растет с интенсивностью гранулометрического состава пород. Также с увеличением гранулометрического состава пород возрастает интенсивность уменьшения водорастворимых концентраций марганца в перегорелых породах.

Концентрации различных форм марганца в исследованных породах и почвах не превышают региональные кларки. В этом аспекте они не могут отрицательно влиять на экологическое состояние окружающей среды, а породы могут использоваться в строительстве. В то же время острый недостаток марганца негативно влияет на состояние живых компонентов биосферы и способен вызывать эндемические заболевания.

Библиографические ссылки

1. *Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С. и др.* Краткий справочник по геохимии. М., 1977.
2. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989.
3. *Бетехтин А. Г.* Курс минералогии. М., 1951.
4. *Алексеенко В. А., Алексеенко А. В.* Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов на Дону, 2013.
5. *Патика В. П., Тараріко О. Г.* Агроекологічний моніторинг та паспортизація сільськогосподарських земель. К., 2002.
6. *Гамкало З. Г.* Рухомі форми Fe, Mn, Ni, Cu у сірому лісовому ґрунті пасовищної екосистеми залежно від удобрення. Україна та глобальні процеси: географ. вимір: зб. наук. праць. в 4-х т. К., 2001. Т. 44. С. 16–20.
7. *Аристовская Т. В.* Микробиология процессов почвообразования. М., 1980.
8. *Катальмов М. В.* Микроэлементы и микроудобрения. М., 1965.
9. *Marschner H.* *Mineral Nutrition in Higher Plants.* San Diego, 1995.
10. *Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества М., 1964.
11. *Laing, W., Greer, D., Sun, O., et al.* Physiological impacts of Mg deficiency in *Pinus radiata*: growth and photosynthesis. *New Phytol.* 2000. № 146.
12. *Юдович Я. Э.* Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург, 2005.
13. *Попович В. В.* Снижение техногенного пресинга полиэлементных аномалий девастированных ландшафтов путем фитомелиоративного восстановления / В.В. Попович // Біологічний вісник МДПУ. 2016. № 1. С. 94–114.
14. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве (ПДК), утв. МЗ СССР от 01.02.85. –№ 3210–85
15. *Книш І. Б.* Геохімія мікроелементів у породах терикона шахти Візейська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну // Вісник Львівського університету. Сер.: геологічна, 2008. Вип 22. С. 58–71.
16. Интерактивна карта родовищ корисних копалин. [Електронний ресурс]. URL: <http://geoinf.kiev.ua/wp/interaktyvna-karta-rodovyshch-korysnykh-kopalyn.htm> (дата обращения: 10.11.2017).
17. *Лисиченко Г. В.* Проблеми хімічної та радіаційної безпеки України // Вісн. НАН України. 2015. № 6. С. 20–27.
18. *Лисиченко Г. В.* Концептуальні засади створення експертної аналітично-інформаційної підсистеми аналізу ризиків державної системи моніторингу довкілля // Моделювання та інформаційні технології. 2009. Вип. 50. С. 71–77.
19. *Лисиченко Г. В., Забулонов Ю. Л., Хміль Г. А.* Природний, техногенний та екологічний ризики: аналіз, оцінка, управління. К., 2008.
20. *Рудько Г. І., Бондар О. І., Яковлев С. О. та ін.* Екологічна безпека вугільних родовищ України. Київ–Чернівці, 2016.
21. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. 2-е изд., перераб. и доп.). М., 1992.
22. *Бобрик Н. Ю.* Поширення та акумуляція важких металів у ґрунтах призалізничних територій // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія. 2015. № 23(2). С. 183–189. DOI:10.15421/011526.
23. *Del Castilho P. & Rix I.* (1993). Ammonium Acetate Extraction for Soil Heavy Metal Speciation; Model Aided Soil Test Interpretation, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51:1-4, 59-64, DOI: 10.1080/03067319308027611.
24. *Билина Л. В.* Вміст рухомих форм міді у ґрунтах Бердичівського району // Біологічні дослідження. Збірник наукових праць. Житомир, 2016. С. 335–336.
25. *Войціховська А. С.* Експериментальні дослідження рухомих та кислоторозчинних форм важких металів у ґрунтах у зоні впливу Львівського полігону твердих побутових відходів // Вісник ЧДТУ. 2013. № 1. С. 96–99.
26. *Войціховська А. С.* Поширення різних за рухомістю форм цинку у ґрунтах у зоні техногенезу сміттєзвалищ // Наукові праці ДонНТУ. Серія гірничо-геологічна. 2013. № 2 (19). С. 3–9.
27. *Loza Iryna, Kul'bachko Yurii, Didur Oleg, Kryuchkova Angelina.* Environmental Role of Earthworm (Lumbricidae) in Formation of Soil Buffering Capacity Against Copper Contamination in Remediated Soil, Steppe Zone of Ukraine. Chapter 14. P. 277–287 <http://dx.doi.org/10.5772/64722> // Soil Contamination – Current Consequences and Further Solutions. Edited by Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski, Publisher: InTech, 2016. 354 pages. DOI: 10.5772/62589.
28. *Самохвалова В.* Еколого-геохімічна оцінка фонового рівня вмісту різних форм мікроелементів ґрунту // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. 2011. Вип. 55. С. 125–133.
29. *Книш І. Б.* Геохімія мікроелементів у породах терикону копальні Межирічанська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну // Геологія і геохімія горючих копалин. 2010. № 3–4 (152–153). С. 85–101.
30. *Knysh I., Karabyn V.* Heavy metals distribution in the waste pile rocks of Chervonogradska mine of the Lviv-Volyn coal basin (Ukraine) // *Pollution Research J.* 2014. Vol 33, issue 4, P. 663–670.
31. *Терещук О.* Вплив відвалів гірничодобувної промисловості на навколишнє середовище Нововолинського гірничопромислового району // Вісник Львівського університету. Сер. Географічна. 2007. Вип. 34. С. 279–285.
32. *Коваленко А. А.* Дослідження міграційної активності важких металів на територіях розміщення породних відвалів // Збірник наукових праць Національного гірничого університету. 2013. № 40. С. 167–173.
33. Пат. 55027 Україна МПК G01N 33/24 G01N 33/18. Спосіб визначення класу небезпеки твердих відходів гірничодобувної промисловості / Г. А. Кроїк, В. А. Білецька, Н. С. Ячечко, В. І. Демура; власник Дніпропетровський Національний університет імені Олеся Гончара. – № u200909965 ; заявл. 30.09.2009 ; опублік. 10.12.2010, Бюл. № 23.

References

1. Voitkevich T. V., Miroshnikov A. E., Povarennykh A. S. [Brief handbook of Geochemistry]. Moscow, 1977 (in Russ.).
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. [Microelements in soils and plants]. Moscow, 1989 (in Russ.).
3. Betekhtin A. G. [A course of Mineralogy]. Moscow, 1951 (in Russ.).
4. Alexeenko V. A., Alexeenko A. V. [Chemical elements in geochemical systems. Clarks of soils of residential landscapes]. Rostov-na-Donu, 2013 (in Russ.).
5. Palyka V. P., Tarariko O. H. Ahroekolohichnyy monitorynh ta pasportyzatsiya sil's'kohospodars'kykh zemel'. K., 2002 (in Ukrainian).
6. Hamkalo Z. H. Rukhomi formy Fe, Mn, Ni, Cu u siromu lisovomu hruntі pasovyshchnoyi ekosystemy zalezno vid udobrennya. Ukrayina ta hlobal'ni protsesy: heohraf. vymir: zb. nauk. prats'. V 4-kh t. Kyev, 2001. T. 44. S. 16–20 (in Ukrainian).
7. Aristovskaya T. V. [Microbiology of soil formation processes]. Moscow, 1980 (in Russ.).
8. Kotlymov M. V. [Microelements and micronutrients]. Moscow, 1965 (in Russ.).
9. Marschner H. Mineral Nutrition in Higher Plants. San Diego, 1995.
10. Manskaya S. M., Drozdova T. V. [Geochemistry of organic substances]. Moscow, 1964 (in Russ.).
11. Laing W., Greer D., Sun O., et al. (2000). Physiological impacts of Mg deficiency in *Pinus radiata*: growth and photosynthesis. *New Phytol.* 2000. No. 146. P. 47–57.
12. Yudovich Ya. E. [Toxic accompanying elements of fossil coal]. Ekaterinburg, 2005 (in Russ.).
13. Popovych V. V. Cnyzhenye tekhnohennoho presynha polyelementnykh anomalyy devastyrovannykh landshaftov putem fytomelyoratyvnoho vosstanovlennya. *Biolohichnyy visnyk MDPU.* 2016. No. 1. S. 94–114.
14. [Maximum permissible concentrations of chemical substances in soils (MPC), approved by the Ministry of Health of the USSR No. 3210-85 dated February 01, 1985] (in Russ.).
15. Knysh I. B. Heokhimiya mikroelementiv u porodakh terykona shakhty Vizeys'ka L'vivs'ko-Volyns'koho kam'yanovuhil'noho baseynu. *Visnyk L'vivs'koho universytetu.* Ser. Heolohichna. 2008. Vyp. 22. S. 58–71.
16. Interaktyvna karta rodovyschch korysnykh kopalyn. URL: <http://geoinf.kiev.ua/wp/interaktyvna-karta-rodovyschch-korysnykh-kopalyn.htm> (date of access: 10.11.2017).
17. Lysyuchenko H. V. Problemy khimichnoyi ta radiatsiyanoi bezpeky Ukrayiny. *Visnik. NAN Ukrayiny.* 2015. No. 6. P. 20–27.
18. Lysyuchenko H. V., Khmil' H. A. Kontseptual'ni zasady stvorennya ekspertnoyianalitychno-informatsiyanoi pidsystemy analizu ryzykiv derzhavnoyi systemy monitorynhu dovkillya. *Modelyuvannya ta informatsiyeni tekhnolohiyi.* 2009. Vyp. 50. S. 71–77.
19. Lysyuchenko H. V., Zabulonov YU. L., Khmil' H. A. Pryrodnyy, tekhnohennyy ta ekolohichnyy ryzyky: analiz, otsinka, upravlinnya. Kyev, 2008.
20. Rud'ko H. I., Bondar O. I., Yakovlyev YE. O. ta in. Ekolohichna bezpeka vuhil'nykh rodovyschch Ukrayiny. Kyiv, 2016.
21. [Methodological manuals of heavy metals detection in soils of agricultural areas and crop production], 2nd edition, revised and updated]. Moscow, 1992 (in Russ.).
22. Bobryk N. YU. Poshyrennya ta akumulyatsiya vazhkykh metaliv u gruntakh pryvaliznychnykh terytoriy. *Visnyk Dnipropetrovs'koho universytetu. Biolohiya, ekolohiya.* 2015. № 23(2). S. 183–189. DOI:10.15421/011526.
23. Del Castillo P. & Rix I. (1993). Ammonium Acetate Extraction for Soil Heavy Metal Speciation; Model Aided Soil Test Interpretation, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51:1-4, 59-64, DOI: 10.1080/03067319308027611.
24. Bylyna L. V. Vmist rukhomykh form midu u gruntakh Berdychivs'koho rayonu. *Biolohichni doslidzhennya. Zbirnyk naukovykh prats'.* Zhytomyr, 2016. S. 335–336 (in Ukrainian).
25. Voytsikhovs'ka A. S. Eksperymental'ni doslidzhennya rukhomykh ta kyslotorozchynnykh form vazhkykh metaliv u gruntakh u zoni vplyvu L'vivs'koho polihonu tverdykh pobutovykh vidkhdov. *Visnyk CHDTU.* 2013. No. 1. S. 96–99 (in Ukrainian).
26. Voytsikhovs'ka A. S. Poshyrennya riznykh za rukhomisty form tsynku u gruntakh u zoni tekhnohenezu smittyezvalyshch. *Naukovi pratsi DonNTU. Seriya hirnycho-heolohichna.* 2013. No. 2 (19). S. 3–9.
27. Loza Iryna, Kul'bachko Yurii, Didur Oleg, et al. Environmental Role of Earthworm (Lumbricidae) in Formation of Soil Buffering Capacity Against Copper Contamination in Remediated Soil, Steppe Zone of Ukraine. Chapter 14. P. 277–287 URL: <http://dx.doi.org/10.5772/64722> // Soil Contamination Current Consequences and Further Solutions. Edited by Marcelo L. Larramendy and Sonia Soloneski, Publisher: InTech, 2016. 354 pages. DOI: 10.5772/62589
28. Samokhvalova V. Ekoloho-heokhimichna otsinka fonovoho rivnya vmistu riznykh form mikroelementiv gruntu. *Visnyk L'vivs'koho universytetu. Seriya biologichna.* 2011. Vyp. 55. S. 125–133.
29. Knysh I. B. Heokhimiya mikroelementiv u porodakh terykonu kopal'ni Mezhyrichans'ka L'vivs'ko-Volyns'koho kam'yanovuhil'noho baseynu. *Heolohiya i heokhimiya horyuchykh kopalyn.* 2010. No. 3–4 (152–153). S. 85–101 (in Ukrainian).
30. Knysh I., Karabyn V. Heavy metals distribution in the waste pile rocks of Chervonogradska mine of the Lviv-Volyn coal basin (Ukraine). *Pollution Research J.* 2014. Vol 33, issue 4, P. 663–670.
31. Tereshchuk O. Vplyv vidvaliv hirnychodobuvnoyi promyslovosti na navkolyshnye seredovyschche Novovolyns'koho hirnychopromyslovoho rayonu. *Visnyk L'vivs'koho universytetu. Ser. Heohrafichna.* 2007. Vyp. 34. S. 279–285 (in Ukrainian).
32. Kovalenko A. A. Doslidzhennya mihratsiyanoi aktyvnosti vazhkykh metaliv na terytoriyakh rozmishchennya porodnykh vidvaliv. *Zbirnyk naukovykh prats' Natsional'noho hirnychoho universytetu.* 2013. No. 40. S. 167–173 (in Ukrainian).
33. Pat. 55027 Ukrayina MPK G01N 33/24 G01N 33/18. Sposib vyznachennya klasu nebezpeky tverdykh vidkhdov hirnychodobuvnoyi promyslovosti / H. A. Kroyik, V. A. Bilets'ka, N. YE. Yatsechko, V. I. Demura; vlasnyk Dnipropetrovs'kyy Natsional'nyy universytet imeni Olesya Honchara. № u200909965 ; zayavl. 30.09.2009 ; opublik. 10.12.2010, Byul. No. 23.

Статья поступила в редколлегию 21.11.2017
Received by editorial board 21.11.2017