

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЇ ТА ГЕОХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

На правах рукопису

УДК 550.41 (661.21 + 577.4)

БОЙКО Тетяна Іванівна

**ГЕОХІМІЯ СІРКИ І СТРОНЦІУ В ЗОНІ ТЕХНОГЕНЕЗУ
СІРКОВИДОБУВНИХ ПІДПРИЄМСТВ ПЕРЕДКАРПАТТЯ**

Спеціальність 04.00.02 - геохімія

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата геологічних наук

Львів - 1995



00755837 (Z)

2 -

AB 32.918

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті геології та геохімії горючих
копалин Національної Академії Наук України

Науковий керівник: доктор геолого-мінералогічних наук
Олег Йосипович Петриченко

Офіційні опоненти: доктор геолого-мінералогічних наук,
Борис Іванович Смірнов
(Інститут геології і геохімії горючих копалин
НАН України, м. Львів)

кандидат хімічних наук, доцент,
Галина Дмитрівна Левицька
(хімічний факультет, Львівський держуніверситет)

Провідна організація: Львівська геолого-розвідувальна експедиція
ДГП "Західукргеологія", м. Львів

Захист відбудеться " 17 " жовтня 1995р. о 14⁰⁰ годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К.04.02.02 в
Інституті геології і геохімії горючих копалин НАН України

Адреса: 290053, м. Львів, вул. Наукова, 3а

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту геології і
геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, вул. Наукова, 3а

Автореферат розісланий " 7 " вересня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат геолого-мінералогічних
наук

О.В. Хмелевська

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність тем. У зв'язку із погіршенням екологічної ситуації в цілому світі велика увага надається дослідженню відходів в промислових підприємств. На Передкарпатті розташовані унікальні за своїми масштабами родовища самородної сірки, що обумовило виникнення двох потужних переобробних комбінатів - Ровдільського і Яворівського. Структура цих підприємств досить складна, і тому спектр відходів, що потрапляють в навколишнє середовище, відповідно, є надавичайно широким. Про поведінку основних забруднювачів в зоні техногенезу вже відомо багато, однак дуже мало даних про роль сірки, сірководню а також стронцію вапняково-сірчаних добрив (ВСД) у створенні екологічної обстановки. Хімічними та геохімічними аналогами сірки є миш'як, селен і телур, які можуть за певних умов утворювати токсичні сполуки. Разом з тим, в опублікованих роботах відсутні дані про вміст цих мікроелементів у сульфатно-карбонатних відкладах. Вивчення поведінки згаданих елементів та їх сполук у доквіллі і зміни, які вони викликають, є значною геохімічною проблемою, важливою з гочки зору всебічної оцінки екологічного стану Передкарпатського регіону.

Основна мета дослідження. На основі польових і експериментальних досліджень та їхнього теоретичного обґрунтування оцінити еколого-геохімічні наслідки забруднення навколишнього середовища сполуками сірки, вивчити особливості міграції стронцію із ВСД в ґрунтах Передкарпаття, встановити вміст і геохімічні закономірності розподілу миш'яку, селену й телуру у сульфатно-карбонатних відкладах.

Методика дослідження і фактичний матеріал. Для досягнення зазначеної мети був проведений ряд робіт.

1. Досліджено хімічний склад вод окремих річок Передкарпаття у зоні безпосереднього впливу Яворівського ДП "Сірка" (рр. Шкло, Виг'я, Верещиця) та за межами цієї зони (р. Стрв'яж та окремі водопункти на інших ріках). Для визначення основного сольового складу проб води використовувався стандартний 7-компонентний аналіз, причому К і Na визначався полуменево-фотометричним методом. Мікрокомпонентний склад вод оцінювався за сухим залишком методом кількісного спектрального аналізу (спектрографи СТЭ-1 і ИСП-5). Аналіз проб води на Sr проводився полуменево-фотометричним або атомно-абсорбційним (прилад С-115) методами із застосуванням ацетилено-повітряного полум'я. Використовувався також спектральний метод аналізу сухого залишку.

2. Вивчено розподіл Sr у колонках ґрунтів на полях та на річкових заплавах у районах систематичного застосування вапняково-сірчаного добрива.

Підготовка проб ґрунту до аналізу і їх дослідження велось згідно рекомендацій Е.В. Аринушкіної з певними поправками, розробленими на підставі спеціальних методичних досліджень.

3. Експериментально перевірено вплив метастабільних сполук сірки - тіосульфату і тетратіонату - на міграційну здатність іонів біологічно важливих металів у ґрунтах (методом УФ-спектроскопії з використанням спектрофотометра СФ-20).

4. Організовано геохімічний полігон, на якому поставлено окремі дослідження для вивчення впливу елементарної сірки на геохімічні характеристики ґрунту (особливо на вміст рухливих форм металів) та дослідження характеру міграції стронцію із целестину.

5. Проаналізовано 53 зразки порід і мінералів, відібраних на сірчанних родовищах, на вміст миш'яку, селену і телуру, використовуючи ICP-MS та LAMMA з попередньою обробкою зразків в мікрох-

вильовій печі за заданою програмою.

Наукова новизна. Встановлені геохімічні закономірності розподілу As, Se і Te сульфатно-карбонатних відкладів Передкарпаття. Вперше у Передкарпатті простежена міграція стронцію із ВСД ланцюгом "грунти - ґрунтові води - рослини". З'ясована геохімічна роль проміжних метастабільних сполук - тіосульфату і тетратіонату у перерозподілі мікроелементів Cu, Ag, Fe і Pb у ґрунтах. Розроблена нова методика з переведення елементарної сірки в розчин під дією суміші $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ в мікрохвильовій печі за заданою програмою.

Практичне значення досліджень. На основі виявленої закономірності міграції Sr у ланцюгу "грунти - ґрунтові води - рослини" та встановлених геохімічних наслідків забруднення S і Sr із вапняково-сірчаних добрив вже сьогодні здійснюється ряд заходів, скерованих на усунення небажаних змін в екологічній ситуації відповідних районів. Володіючи конкретними даними з геохімії As, Se і Te, можна оцінити ступінь реальної небезпеки забруднення цими елементами навколишнього середовища при розробці сірковмісних басейнів.

Результати роботи знайшли відбиток у звіті з держбюджетної теми: "Геохімічні наслідки впливу сірковидобувних підприємств Передкарпаття на навколишнє середовище" (N ВНТИЦ - 01910010158), який у 1994 році був переданий у виробничі організації для використання і застосування.

Основні положення, що захищаються.

1. Вміст стронцію у водах річок, ґрунтах і рослинах залежить від масштабів застосування вапняково-сірчаного добрива на полях. Найвищий вміст Sr у річкових водах спостерігається у зимовий період, для якого характерний практично застійний режим ґрунтових розчинів. Вертикальна міграція стронцію із ВСД на орних полях проходить у хроматографічному режимі із досить високою швидкістю - за

оди рік він практично весь вимивається з орного шару ґрунту. У ґрунтах лу.ового типу виникають, як правило, кілька горизонтів із підвищеною (до 116 мг/кг) концентрацією міграційного Sr.

2. Метастабільні сполуки сірки тіосульфат і тетратіонат адатні підвищувати міграційну адатність деяких металів за рахунок комплексоутворення, а саме: тіосульфат - Cd, Ag, Pb, Cu і Fe, тетратіонат - Cu і Fe. Тому внесення в бідні мікроелементами ґрунти елементарної сірки із вапняково-сірчаними добривами сприяє підвищенню вмісту рухливих форм ряду важливих мікроелементів Cu, Pb і Ag із одночасним зменшенням рухливого Mn і Co. Стронцій із целестину адатний витіснити мікроелементи із ґрунтового поглинального комплексу внаслідок катіонного заміщення.

3. Вміст Te в самородній сірці становить 0,29 - 0,52 · 10⁻⁵%, а в сірчаних рудах коливається в межах 0,17 - 1,92 · 10⁻⁵%. В сульфатно-карбонатних відкладах Te проявляється лише в деяких зразках гіпсу (0,48-1,36 · 10⁻⁵%); в карбонатних породах його вміст нижче рівня 5 · 10⁻⁷%. Миш'як і селен концентруються в теригенній частині сульфатно-карбонатних відкладів Передкарпаття - могоелях. Для агаданих елементів характерний різний характер розподілу в евогори-тах: найбільший вміст миш'яку заміряний у вапняках, дещо менший - у гіпсах і найменший - у зразках самородної сірки. Для селену більші кількості зафіксовані у гіпсах та сірці і менші - у вапняках. В гіпсах та самородній сірці Se і Te знаходяться, в основному, у вигляді ізоморфної домішки. В склад вапняків і гіпсів As входить, здебільшого, із теригенною домішкою.

4. Перехід елементарної сірки в розчин проходить значно легше і швидше, від відомих раніше перетворень, під дією азотної кислоти та пероксиду водню в мікрохвильовій печі за розробленою дисертан-том співавторстві програмі.

Безпосередньо автором було виконано ряд робіт.

- Участь у підготовці відбору та аналізу проб вод і ґрунтів із зони впливу СВП та роботах на геохімічному полігоні.

- Підготовка половини (~50) проб ґрунтів із геохімічного полігону до аналізу, приготування сольової витяжки, вимірювання рН і Eh, оптичних характеристик кислотних витяжок.

- Проведена серія експериментальних досліджень на СФ-20 по визначенню впливу солей різних металів на спектральні характеристики тіосульфат- і тетратіонат-іонів.

- Зібрано і проаналізовано 12 зразків зерна на вміст стронцію.

- Підготовлено до аналізу та проаналізовано на As, Se і Te 53 зразки порід і мінералів із сульфатно-карбонатних відкладів.

- Участь у розробці різних аналітичних методик.

- Зібрано літературні дані та здійснено теоретичний аналіз отриманих експериментальних результатів.

Апробація роботи. Основні положення дисертації доповідались на Міжнародному семінарі "Екологічні підходи до навколишнього середовища і здоров'я в населених регіонах Центральної та Східної Європи" (Катовіце/Краків, Польща, 1992 р.); на VII Конгресі Європейського Союзу Геонаук (Страсбург, Франція, 1993 р.); на Міжнародному Симпозіумі "Міоценові евапорити Центрального Паратетису: фації, корисні копалини, проблеми екології" (ІГТК НАН України, Львів, 1994 р.). Представлені тези для опублікування у збірнику матеріалів Європейської Конференції "Навколишнє середовище і здоров'я людини в сучасному суспільстві" (Антверпен, Бельгія, 1993 р.). За темою дисертації опубліковано 7 робіт, ще 4 роботи знаходяться в друці. У співавторстві написані розділи звіту з держбюджетної теми "Геохімічні наслідки впливу сірководобних підприєм-

ств Передкагаття на навколишнє середовище".

Об'єм і структура роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти глав і висновків; її загальний обсяг складає 152 машинописні сторінки. Робота ілюстрована 25 рисунками, 20 таблицями. Список літератури включає 149 назв робіт.

В основу дисертації покладені дослідження, проведені за час роботи у відділі геохімії осадових товщ НГП ІГГГК НАН України (1990-1994 рр.), та в Інституті аналітичної хімії Університету м.Грац (Австрія) упродовж березня-липня 1994 р.

Автор глибоко вдячний науковому керівнику, зав.відділом геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГГК НАН України, доц.ору геолого-мінералогічних наук О.Й.Петриченку за керування і всебічну підтримку при виконанні та оформленні дисертації. Особливу подяку дисертант висловлює канд.хім.наук С.В.Кушніру за допомогу і керівництво при проведенні екогеохімічних досліджень, за високоінформативні обговорення отриманих результатів та за співпрацю в бюджетної тематики. Автор щиро вдячний кандидатам наук С.П.Гринів та А.Побережському за консультації при написанні окремих частин роботи, всім співробітникам лабораторій, що виконали багаточисленні аналізи: канд.хім.наук О.І.Вівчар, провідним інженерам В.І.Мигович, В.Г.Гаєвському, В.Крижевич, інженерам Б.Грабчак і Л.Вілик, за збір зернових - І.Горону.

Дисертант висловлює велику подяку директору ІГГГК НАН України, академіку НАН України В.Ю.Забігайлу, доктору геолого-мінералогічних наук О.Й.Петриченку, канд.геол.-мін.наук І.Дудку за значну підтримку в організації стажування в Австрії, що дало змогу провести велику частину прецизійних аналізів.

Автор вдячний співробітникам Інституту аналітичної хімії Університету м.Грац за значну допомогу і консультації при виконанні

хімічних аналізів та за сумісні розробки - др. W. Kosmus, W. Gossler, S. Lintchinaer, M. Krachler, C. Schlagenhaufen, M. Richter.

ЗМІСТ РОБОТИ

ПЕРЕДМОВА. НАРИС ЕКОЛОГІЧНОЇ СИТУАЦІЇ НА ТЕРИТОРІЇ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Екологічні проблеми Передкарпаття у територіальному відношенні пов'язані з функціонуванням гірничої та гірничохімічної промисловості. Значними джерелами забруднення є Яворівське та Роздільське ДП "Сірка". Всі природні ресурси - води, ґрунти та біосфера - несуть на собі антропогенне навантаження. У повітрі ряду населених пунктів Яворівщини спостерігалась підвищена концентрація сполук сірки, що в кілька разів перевищує гранично допустимі норми. Із стічними водами сірководобувних підприємств в довкілля поступають такі шкідливі сполуки, як сірководень, елементарна сірка, сульфати і хлориди. Для ґрунтів невраховану небезпеку становить вапняково-сірчане добриво (ВСД), що являє собою грубозернисту фракцію відходів флотажі сірчанних руд і містить до 75% CaCO_3 та біля 1% SrSO_4 . Внесений в ґрунт з ВСД целестин при своєму розчиненні немінуче викликає забруднення стронцієм ґрунтових розчинів, що може призвести до небезпечного забруднення цим елементом як сільськогосподарської продукції, так і питних вод регіону.

I. КОРОТКА ГЕОЛОГО-ЛІТОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА

ПЕРЕДКАРПАТСЬКОГО ПРОГІНУ

Питання вивчення геології, стратиграфії та літології Передкарпаття присвячені роботи А. Alth, F. Bieniasz, A. M. Lomnicki, W. Teisseyre, O. C. В'ялова, В. В. Глушка, С. М. Кореневського, Г. Н. Дольника, Н. Р. Ладигенського, Я. О. Кульчицького, Л. Г. Ткачука, Д. В. Гур-

жія, Д.П.Хрушова, В.І.Колтуна, Ю.Н.Сеньковського, Л.Н.Кудріна, І.І.Александро та ін.

Родовища Передкарпатського сірконосного басейну, генетично пов'язані з баденськими відкладами, простягаються вузьким ланцюжком в зоні з'єднання Східно-Європейської платформи та зовнішньої зони Передкарпатського прогину. Передкарпатський крайовий прогин знаходиться на межі складчастих Карпат і Східно-Європейської платформи. В прогині виділяються дві структурно-тектонічні зони - Внутрішня, яка, у свою чергу, складається з двох підзон (Самбірської та Бориславсько-Покутської), та Зовнішня (Вільче-Волицька).

Передкарпатський прогин виповнений потужною товщею міоценових молас, представлених відкладами поляницької, вороненської, стебницької, балицької, богородчанської світ (нижня моласа) та тираської, косівської і дашавської світ (верхня моласа).

Серед баденських відкладів евалорити займають верхню частину розриву і виділяються в самостійну тираську світ. В її складі присутні теригенний, карбонатний, сульфатний і хлоридний комплекси. Родовища самородної сірки пов'язані з сульфатними і карбонатними відкладами. Карбонатний комплекс представлений підгіпсовими відкладами, целестино-карбонатними і сульфатно-карбонатними породами, вторинними (метасоматичними) і ратинськими вапняками. Породи сульфатного комплексу - первинні та вторинні гіпси, гіпсоангідрити і ангідрити - складають в середньому біля 95% об'єму хемогенного комплексу тираської світи.

До сірчаних руд Передкарпаття відносяться сірконосачені надгіпсові вапняки баденського ярусу тираської світи з промисловим вмістом сірки. Основною домішкою сірчаних руд є глинистий матеріал. Складність взаємовідношення ратинських вапняків і самородною

сіркою обумовили різноманітність в Передкарпатському басейні текстурних різновидностей сірчанних руд.

Питанням мінералогії і геохімії евалоритових товщ Передкарпаття присвячені роботи Є.К.Лазаренка, Б.І.Сребродольського, Д.П.Бобровника, П.М.Білоніжки, М.Г.Валяшка, О.П.Сливко, О.Й.Петриченка, В.М.Ковалевича та ін.

В главі наведені дані з парагенезу мінералів, геохімії мікроелементів, хімічного складу порід і руд.

Мікроелементи в рудах сірчанних родовищ концентруються в їх глинистій частині. Сіркоутворення в гіпсоангідритах звичайно пов'язане із привнесінням водами Ва, Мп, Сп, Ст, Ті; перекристалізація сірчанних руд веде до зменшення в них перш за все вмістів Мп, Сп і Ва. В зону сірчанних родовищ крім та більшість інших мікроелементів надходили в складі "нафтових" вод по системах глибинних розломів.

II. ГЕОХІМІЯ СТРОНЦІЮ В ЗОНІ ТЕХНОГЕНЕЗУ СІРКОВИДОБУВНИХ ПІДПРИЄМСТВ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

На даний час існує багато публікацій з геохімії стронцію (W.Noll, H.Odum, В.Д.Пампура, К.Турекіан, Г.П.Сандимирова, В.В.Бурков, Е.К.Подпорина, Г.Фор, Л.Джонс, М.С.Скиба та ін.). Опубліковано також чималс робіт про стронцій в сірчанних рудах Передкарпаття, оскільки ще 15 років тому руди Подороженського сірчаного родовища вважались потенційною сировиною для добування сполук стронцію (С.В.Кушнір, С.Т.Зелізна, А.Ю.Лейн та ін.). Велика увага приділяється дослідженню стронцію і в зв'язку з відомою токсичністю цього елемента при високих концентраціях

Нами був уперше здійснений комплексний підхід до вивчення шляхів міграції Sr із ВСД. Для цього досліджувався хімічний склад окремих ічок Передкарпаття в зоні впливу Яворівського ДП "Сірка"

(річки Вишня, Раків) та за межами цієї зони (р.Стрв'яж та окремі водопункти на р.Дністер). Вивчався розподіл Sr у колонках ґрунтів на полях, де використовувались ВСД та на річкових заплавах в районі систематичного застосування ВСД. Організований геохімічний полігон, на якому поставлені досліди для дослідження характеру міграції Sr із SrSO₄. Також проведена серія аналізів зразків зерна різних культур на вміст стронцію, зібраного на території впливу вапняково-сірчаного добрива та за межами цієї зони.

Стронцієносність води річок Вишня, Раків та Стрв'яж. Проби із р.Вишня відбирались двічі - в суху та дощову погоду. Встановлено, що в суху погоду концентрація стронцію досягає 1,5 мг/л, що в 1,5 разів перевищує ГДК для вод (7 мг/л). У дощову - відбувається загальне пониження концентрації Sr за рахунок розведення річкових вод дощовими. Стрибокподібна нерівномірність розподілу концентрації стронцію вниз за течією р.Вишня в дощову погоду (на противагу закономірному збільшенню у суху) вказує, що живлення стронцієм вод р.Вишня проходить за рахунок промивання полів із ВСД дощовими опадами. Серія проб води, зібраних із фіксованого пункту відбору на р.Раків в різні пори року, показала, що найвища концентрація Sr спостерігається у зимовий період - 5,84 мг/л, а найнижча у літній - 0,25 мг/л. Це пояснюється застійним характером ґрунтових вод під сніговим покривом, що забезпечує повне розчинення SrSO₄ із ВСД, сприяє загальному росту мінералізації порових вод і посилює катіонний обмін стронцію із ґрунтового поглинального комплексу (ГПК) на кальцій. Вміст Sr у водах р.Стрв'яж за течією є практично постійний на рівні 0,02 мг/л. Раптовий ріст концентрації стронцію на деяких станціях до 0,12 мг/л, очевидно, пов'язаний із локальним використанням ВСД. Перенесення стронцію у досліджуваних річкових вода відбувається в іонному вигляді на величій відстані. Річки

Вишня та Раків відносяться до рік із підвищеною мінералізацією (600-800 мг/л), р.Стрв'яж - із середньою (360-510 мг/л). Подвійне збільшення концентрації калію у водах рр.Вишня та Раків у дощовий період вказує на збагачення їх за рахунок вимивання елементу з полів, засіяних калійними добривами.

Стронцій у ґрунтах Передкарпаття. Крива розподілу стронцію у ґрунтових колонках має хвилюподібний характер з окремими максимумами. Розподіл стронцію у ґрунтах, на яких використовували ВСД, є результатом його переміщення під впливом атмосферних опадів та хімічних добрив. При цьому в орних ґрунтах, завдяки їх великій пористості та білій адсорбційній здатності, цей рух йде в хроматографічному режимі із високою швидкістю. За 6 місяців максимум вмісту Sr опускається на глибину 16 см, а за 1,5-2 роки досягає глибини 24-31 см. Концентрація стронцію на даних полях близька до верхньої межі його вмісту в орних ґрунтах - 160 мг/кг, але ще значно нижча від екологічно небезпечного рівня - 600 мг/кг Sr. В умовах гумідного клімату Передкарпаття внесення в ґрунти стронцію із вапняково-сірчачим добривом (при існуючих нормах посіву) практично не може підняти вміст Sr у ґрунтах до ГДК, однак, мігруючи із ґрунтовими водами, стронцій потрапляє у річки або глибокі горизонти прісних вод. Тому в районах інтенсивного застосування існуючих ВСД неминуче збагачення стронцієм річкових вод, місцевих джерел, вод криниць.

Результати геохімічних досліджень на геохімічному полігоні. Для експериментального дослідження міграції стронцію в некультивованих землях під впливом ВСД в умовах Передкарпаття нами був організований геохімічний полігон. Вивчення міграції Sr в ґрунтах полів, засіяних мономінеральним целестином, показало, що його переміщення проходить як в глибину ґрунту, так і в напрямку міграції

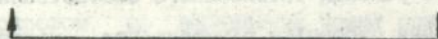
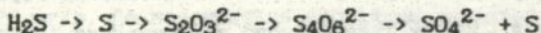
грунтових вод. Спостерігається підвищення концентрації стронцію у водопроникливих горизонтах ґрунту. Стронцій у ґрунтах із ВСД мігрує швидше, ніж із чистого целестину, внаслідок збільшення іонної сили розчину за рахунок розчинення CaCO_3 .

Акумуляції.. стронцію рослинами. Вміст стронцію в зернях пшениці становить, в середньому, 3,2 мг/кг, що перевищує відомий в літературі вміст Sr в 1,5 рази. Для жита і кукурудзи концентрація стронцію у зразках, відібраних у районі інтенсивного застосування ВСД (5,57 та 0,45 мг/кг відповідно), перевищує в 3-4 рази його вміст із місць, віддалених від застосування даного добрива (1,60 і <0,01 мг/кг відповідно). В загальному, концент. ація Sr не виходить за відомі межі вмісту стронцію для цих двох типів зернових культур.

III. ГЕОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ҐРУНТАХ ЗА УЧАСТЮ СІРКИ

ІЗ ВАПНЯ.ЗВО-СІРЧАНОГО ДОБРИВА

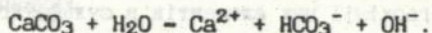
При окисненні елементарної сірки в ґрунтах утворюється ряд проміжних сполук. За даними Y.V.Nor і M.A.Tabatabai (1976) серед малосірчаних сполук сірки найвищих концентрацій в ґрунтах досягають тетратіонат-іони $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Для пояснення їх появи, С.В.Кушнір (1988) запропонував таку схему мікробіологічних перетворень:



За допомогою серії експериментальних спектрофотометричних досліджень нами вперше було встановлено, що іони Cu^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} здатні утворювати комплексні сполуки з $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Внаслідок цього розчин тетратіонату здатний значно збільшувати розчинність CuO і FeS в порівнянні із відповідною водою. У випадку іонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ така ж вис. ка розчинність притаманна лише CuO . Міг. і залізо здатні утво-

ривати тетратіонатні комплекси, стійкість яких навіть перевищує стійкість їх тіосульфатних аналогів.

Дослідження впливу елементарної сірки на міграцію біологічно важливих металів в ґрунтах геохімічного полігону показало, що внаслідок дії елементарної S відбувається збагачення ґрунтів рухливими формами мікроелементів. Це відбувається, в основному, завдяки процесу переходу металів із ґрунтового поглинального комплексу в міграційну форму у вигляді комплексних тіосульфатних і тетратіонатних іонів, наприклад: $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{S}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ та ін. Внесення в ґрунт 5 г/м^2 елементарної сірки спричиняє збільшення вмісту рухливих форм Cu і Ag в порівнянні із контрольною пробою відбору в 2-4 рази (від $0,30 \text{ д} \wedge 1,12 \text{ мг/кг}$ Cu та від $0,03$ до $0,06 \text{ мг/кг}$ Ag). Збільшення кількості S на полях від 5 до 25 г/м^2 веде до закислення верхніх горизонтів ґрунту і зниження pH до 6. Ще чіткіше виявилось зростання вмісту міграційних форм Cu на полях, засіяних ВСД (тобто природною сумішшю $\text{CaCO}_3 + \text{S}$) - до $1,14 \text{ мг/кг}$. Це пов'язане із прискоренням окислення сірки в слаболужному середовищі, що створює локально CaCO_3 при своєму розчиненні:



Одночасно спостерігається зменшення вмісту рухливого Mn і Co, що можна пояснити проходженням процесів катіонного обміну металів із ґрунтового поглинального комплексу під дією ґрунтових розчинів, збагачених $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

На полях, засіяних целестином ($3,25\text{-}13 \text{ г/м}^2$) спостерігаються значно вищі концентрації Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Pb по всьому горизонту ґрунту. Вміст Cu на них, наприклад, перевищує значення в контрольній пробі в 10 разів, а в одній пробі навіть досягає $14,08 \text{ мг/кг}$. У даних ґрунтах проходить реакція катіонного обміну, в ґрун-

товому поглинальному комплексі, внаслідок яких відбувається заміщення стронцієм мікроелементів із вивільненням у ґрунтові розчини іонів металів. Наявність процесу катіонного заміщення підтверджують дані додаткових лабораторних експериментів.

Під час дощів спостерігається вирівнювання концентрацій мікроелементів у колонці ґрунту в сторону їх зменшення - проходить вимивання рухливих форм мікроелементів у підземні водоносні горизонти. Внесення в ґрунти елементарної сірки та ВСД сприяє збільшенню рухливих форм таких біологічно важливих елементів, як Cu, Zn, Mo і Ag, однак все ще відчувається явна недостатність Mn в ґрунтах. Верхньої порогової концентрації в ґрунтах не досягає за даних умов жоден із вищезгаданих мікроелементів.

IV. МИШ'ЯК, СІРЕН І ТЕЛУР В СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНИХ ВІДКЛАДАХ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Миш'як, селен і телур відомі як хімічні та геохімічні аналоги сірки. Однак з геохімії As і Se в сірчаних родовищах Передкарпаття відомо лише дві основні роботи (Б.І.Сребродольський, В.Д.Сидельникова, 1969, 1985). З геохімії цих елементів в сульфатно-карбонатних відкладах Передкарпаття автором не вдалось відшукати інформаційні дані. З геохімії Te в даних відкладах публікації взагалі відсутні. Враховуючи вищесказане та високу токсичність цих елементів, було проаналізовано 50 зразків самородної сірки та вмшуючих порід Передкарпатського прогину на вміст As, Se і Te.

Методика визначення. Самородна сірка переводилась в розчин за схемою: $S + 2HNO_3 + 2H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2NO_2 + 2H_2O$ у мікрохвильовій печі за спеціально створеною програмою. Завдяки розробленій методиці вся сірка переходила в розчин досить швидко; аналіз розчинів всіх зразків проводився на ICP-MS.

Вперше був встановлений вміст Te у самородній сірці - від 0,29 до $0,52 \cdot 10^{-5}\%$, в сірчаних рудах - від 0,17 до $1,92 \cdot 10^{-5}\%$. В гіпсах він був зафіксований лише у зразках із Кудринців ($0,48-0,83 \cdot 10^{-5}\%$) та свердловин N5623 і N5624 ($0,63-1,36 \cdot 10^{-5}\%$). В карбонатах його вміст нижчий аналітичних можливостей визначення - $<5 \cdot 10^{-7}\%$.

Встановлені певні закономірності розподілу As і Se у самородній сірці та сульфатно-карбонатних відкладах.

- As і Se концентруються в мергелях і досягають вмісту: As - до $9,5 \cdot 10^{-4}\%$, Se - до $1,7 \cdot 10^{-4}\%$.
- Найбільший вміст As спостерігається у вапняках (від $0,27 \cdot 10^{-4}\%$ до $25,7 \cdot 10^{-4}\%$), дещо менший у гіпсах ($0,07-3,36 \cdot 10^{-4}\%$). На рівні слідів As визначився у зразках самородної сірки ($0,02-0,04 \cdot 10^{-4}\%$).
- Спостерігається більша концентрація Se у гіпсах ($0,07 - 1,09 \cdot 10^{-4}\%$) та сірці ($0,33-0,67 \cdot 10^{-4}\%$) і менша - у вапняках ($0,09-0,77 \cdot 10^{-4}\%$).
- У зразках сірчаних руд As міститься менше, а Se більше, ніж у вапняках.
- Спостерігається закономірний розподіл As і Se по розрізі свердловин: з глибиною вміст Se зростає, а As зменшується.

В гіпсах Se і Te знаходиться у вигляді ізоморфної домішки в сульфатах і в складі теригенної домішки; суттєве значення для нагромадження цих елементів має наявність органічної речовини в породах. Миш'як в гіпсових породах генетично пов'язаний з теригенним матеріалом. В самородній сірці Se знаходиться як ізоморфна домішка до S.

За В.М.Гольдшмідтом співвідношення Se:S у вулканогенних родовищах сірки рівне 1:50 000 і більше, в гіпсogenних - 1:300 000.

Враховуючи сучасні аналітичні можливості, можна прийняти, що для останніх родовищ Se:S менше ніж 1:300 000. В самородній сірці Передкарпаття Se:S - 1:1 500 000 і менше, що підтверджує гіпергенний характер утворення сірчаних родовищ.

ВИСНОВКИ

В роботі використаний метод комплексного еколого-геохімічного аналізу поведінки Sr і S, які надходять у навколишнє середовище із вапняково-сірчаних добрив сірковидобувних підприємств Передкарпаття. Для цього проведено ряд польових, експериментальних і лабораторних досліджень річкових вод і ґрунтів Передкарпаття, створено спеціальний геохімічний полігон для моделювання процесів перетворення і міграції S, Sr та мікроелементів Cu, Ag, Pb, Mn, Co, Ni, As, Zn і Mo у ґрунтах після внесення в них елементарної сірки, вапнякової муки, хвостів флотації та целестину. Також було проведено серію досліджень по визначенню вмісту As, Se і Te у сульфатно-карбонатних відкладах Передкарпаття.

Нижче викладені основні висновки роботи:

1. Концентрація Sr у водах річок Передкарпаття знаходиться в прямій залежності від масштабів застосування вапняково-сірчаного добрива (ВСД) в регіоні. Найвищий вміст Sr у річкових водах спостерігається у зимовий період (до 1% у сухому залишку), для якого характерний практично застійний режим ґрунтових розчинів.

Крива розподілу Sr у ґрунто-их колонках має хвилеподібний характер з одним або двома максимумами. Розподіл стронцію у ґрунтах є результатом переміщення його під впливом атмосферних опадів та хімічних добрив. При цьому в орних ґрунтах, завдяки їх великій пористості та адсорбційній здатності, це переміщення катіону йде в хроматографічному режимі із високою швидкістю. Концентрація Sr на

досліджених полях близька до верхньої межі його вмісту в орних ґрунтах (160 мг/кг), але ще значно нижча від екологічно небезпечного рівня (600 мг/кг Sr). В ґрунтах лугового типу спостерігається переважно горизонтальна міграція стронцію, яка приводить до відносного збагачення цим елементом окремих, більш водопроникливих горизонтів. Стронцій із ВСД мігрує набагато швидше, ніж стронцій із чистого целестину; це пов'язано із збільшенням іонної сили ґрунтових розчинів за рахунок розчинення CaCO_3 із добрива.

В період інтенсивних дощів спостерігається пониження концентрацій хімічних елементів у річкових водах (наприклад, у водах р. Вишня - від 0,5 до 0,04 мг/л Sr) та ґрунтах, внаслідок їх активного вимивання поверхневими водами і міграцією в басейни рік. Встановлено, що стронцій у річкових водах мігрує на значні відстані в іонній формі.

З'ясовано, що в районах інтенсивного використання ВСД спостерігається підвищений вміст стронцію в деяких зернових культурах. Найменший коефіцієнт нагромадження має кукурудза (0,27 мг/кг Sr), значно більший - жито (3,9 мг/кг) та пшениця (3,2 мг/кг). Відмічена у півтора рази вища концентрація стронцію у зраках зерен пшениці, відібраних в районі більш широкого використання вапняково-сірчаного добрива (3,9 мг/кг) в порівнянні із зраками, зібраними на полях, де ВСД не використовується (2,7 мг/кг).

Таким чином, мігруючи із ґрунтовими водами стронцій потрапляє у річки або глибокі горизонти прісних вод. Тому в районах інтенсивного застосування існуючих ВСД неминуче приводить до збагачення річкових вод стронцієм. Одержані результати дозволяють стверджувати, що в зонах застосування ВСД відбувається забруднення стронцієм вод місцевих річок, джерел, колодязів і навіть глибоких водоносних горизонтів, які використовуються для міського водопостачання. Ре-

альність цієї загрози підтверджується даними Львівської геолого-розвідувальної експедиції про наявність Sr в прісних водах окремих районів області до 30 мг/л, що в 4 рази перевищує ГДК для питної води. Широке застосування ВСД може спричиняти також підвищений вміст стронцію у зернових культурах відповідних регіонів, що приховує в собі потенційну небезпеку проходження по трофічному ланцюгу в організм людини. Все це показує, що використання відходів флотажного збагачення сірчанних руд Передкарпаття для вапнування ґрунтів без очистки їх від целестину є вкрай небезпечним.

2. Спеціальними експериментальними дослідженнями встановлено, що метастабільні сполуки сірки тіосульфат $S_2O_3^{2-}$ і тетратіонат $S_4O_6^{2-}$ здатні утворювати легкорозчинні комплексні сполуки з іонами важких металів. Для $S_4O_6^{2-}$ ця властивість була виявлена вперше. Одержані результати дозволяють пояснити вплив невеликих домішок сірки в ґрунтах на рухливість ряду біологічно важливих мікроелементів.

Встановлено, що в присутності оксианіонів сірки $S_2O_3^{2-}$ і $S_4O_6^{2-}$ різко зростає розчинність багатьох малорозчинних сполук металів, особливо заліза, свинцю і міді. Тому внесення елементарної сірки в ґрунти значно збільшує міграційну здатність багатьох мікроелементів. Додаткові досліди на геохімічному полігоні підтвердили, що внесення в ґрунти елементарної сірки дійсно призводить до підвищення в них концентрації рухливих форм Cu, Pb, Ag. Одночасно спостерігається зменшення рухливого Mn і Co, що можна пояснити проходженням конкуруючих процесів катіонного обміну металів із ґрунтового поглинального комплексу під дією ґрунтових розчинів, збагачених $S_2O_3^{2-}$ та, особливо, $S_4O_6^{2-}$. Ще більший вплив на вміст рухливих форм мікроелементів в ґрунтах має внесення в них целестину. На полях, засіяних $SrSO_4$ (3,25-13 г/м²), виявлено 14,1 мг/кг

Cu, 11,3 мг/кг Mn, 7,4 мг/кг Co, 13,7 мг/кг Pb. Цю залежність можна пояснити здатністю стронцію витіснити іони мікроелементів із ґрунтового поглинального комплексу.

Отже, внесення в бідні мікроелементами ґрунти елементарної сірки із вапняково-сірчаними добривами сприяє збільшенню вмісту рухливих форм ряду біологічно важливих мікроелементів, що може благотворно впливати на родючість ґрунтів.

3. Вивчені закономірності розподілу As, Se і Te в самородній сірці і вмичуючих породах із сірчаних родовищ Передкарпаття. Дослідження по геохімії телуру в екзогенних родовищах сірки виконано вперше. Встановлено, що вміст Te в самородній сірці становить 0,29 - $0,52 \cdot 10^{-5}\%$, а в сірчаних рудах варіює в межах 0,17 - $1,92 \cdot 10^{-5}\%$. В сульфатно-карбонатних відкладах Te проявляється лише в деяких зразках гіпсу ($0,48-1,36 \cdot 10^{-5}\%$); в карбонатних породах його вміст нижче рівня $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Вивчення As і Se важливе не тільки з геохімічної, але й з екологічної точки зору, оскільки ці елементи мають дуже високу біологічну активність. Показано, що в сульфатно-карбонатних відкладах Передкарпаття As і Se концентруються в їх теригенній частині - мергелях. Спостерігається різний характер розподілу цих елементів в евалоритах. Найбільший вміст мши'яку заміряний у вапняках ($0,27-25,7 \cdot 10^{-4}\%$), менший - у гіпсах ($0,07-3,36 \cdot 10^{-4}\%$) і на рівні слідів у зразках самородної сірки ($0,02-0,04 \cdot 10^{-4}\%$). Для селену більші кількості зафіксовані у гіпсах ($0,07-1,09 \cdot 10^{-4}\%$) та сірці ($0,33-0,67 \cdot 10^{-4}\%$) і менші - у вапняках ($0,09-0,77 \cdot 10^{-4}\%$). У сірчаних рудах концентрація As є меншою, а Se більшою, ніж у чистих вапняках, що цілком пояснюється присутністю сірки - збагаченої вапняком і збагаченої селеном. В гіпсах і самородній сірці Se і Te, очевидно, знаходяться, в основному, у вигляді ізоморфної домішки.

До складу вапняків і гіпсів As входить, головним чином, із теригенною домішкою.

Отримані результати ми не можемо порівняти із даними з інших сульфатно-карбонатних родовищ, оскільки публікацій по даних елементах в літературі автором не знайдено. Разом з тим, інформація про мікроелементи в евалоритах могла би бути використана для генетичної інтерпретації відносно джерела походження гіпсів - за рахунків морських чи континентальних вод.

Орієнтовні розрахунки показали, що при застосуванні ВСД присутні в цьому добриві кількості As і Se не можуть викликати помітного затруєння ґрунтів в умовах гумідного клімату Передкарпаття.

ОСНОВНІ РОБОТИ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кушнір С.В., Вівчар О.І., Бойко Т.І. Деякі геохімічні наслідки застосування "вапняково-сірчаного добрива"// Геологія і геохімія горючих копалин. - 1995. - N 3-4 (88-89). - С. 27-35.
2. Кушнір С.В., Бойко Т.І., Вівчар О.І. Про геохімічні наслідки забруднення ґрунтів елементарною сіркою// Доп. НАН України. - 1995. - N 5. - С. 91-94.
3. Кушнір С.В., Сребродольський Б.І., Бойко Т.І. Про можливості видобутку Sr із попутного целестину при переробці сірчанних руд Передкарпаття// Народа-семинар з проблеми розвитку геолого-розвідувальних і видобувних робіт у західному регіоні України: Тези доп., Івано-Франківськ, 1992. - С. 56.
4. Kushnir S., Boyko T., Petrychenko O. Influence of the sulfur compounds on the migration ability of the heavy metals ions// Ecological Approaches on Environment and Health in Urban Areas: Book of Abstracts, Europ. conference, Katowice/Cracow, Poland, 9-12 December 1992. - 1992. - P. 53.

5. Kushnir S., Boyko T., Petrychenko O. Mobility of the biological important metals in soils under influence of the thiosulfate and tetrathionate ions// TERRA abstracts. Abstract supplement N1 to TERRA nova: VII EUG, Strasbourg, France, 4-8 April 1993. - 1993. - V 5. - P. 626.
6. Кушнір С.В., Бойко Т.І., Вівчар О.І. Забруднення ґрунтів сполуками сірки у зоні аерального впливу сірководобувного підприємства// Міоценові евалорити Центрального Паратетису: фації, корисні копалини, проблеми екології: Тези доп. Міжнар. симп., Львів, 20-24 вересня 1994. - Варшава, 1994. - С. 56-57.
7. Кушнір С.В., Вівчар О.І., Бойко Т.І. Деякі геохімічні наслідки застосування у сільському господарстві відходів флотажного збагачення сірчанних руд// Міоценові евалорити Центрального Паратетису: фації, корисні копалини, проблеми екології: Тези доп. Міжнар. симп., Львів, 20-24 вересня 1994. - Варшава, 1994. - С. 58-59.

Boyko T.I. Geochemistry of sulphur and strontium in zone of technogenesis of Precarpathians sulphur mining enterprises.

Thesis on the achievement of scientific degree of geological sciences on the specialization 04.00.02 - geochemistry, Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 1995.

There are defended 7 scientific publications which contain theoretical, practical and experimental investigations on geochemistry of sulphur and strontium in the technogenesis zone of sulphur mining enterprise, and also on the geochemistry of arsenium, selenium and tellurium in the sulphate-carbonate deposits of the Precarpathians. It has been established that the

content of strontium in the river waters, and in the soils and plants directly depends on the use of limestone-sulphur fertilizers on the agriculture fields. Strontium reaches the highest concentration in the winter season, and its vertical migration from fertilizers into agriculture fields is going in the chromatographical regime. Metastable sulphure compounds - thiosulphate and tetrathionate - increase the migration ability of the biologically important metals due to the complexing. At first the content of tellurium in the sulphate-carbonate deposits and native sulphur in the Precarpathians was determined. In sulphure it ranges from 0,29 to $0,52 \cdot 10^{-5}\%$; in gypsum - from 0,48 to $0,83 \cdot 10^{-5}\%$; in limestone - less than $5 \cdot 10^{-7}\%$. The selenium concentration in gypsum is higher than arsenium and in limestone is lower. Along the cutting of gypsum deposits, selenium content increases and arsenium decreases. The ecological estimate of carbonate-sulphur fertilizer's influence on the environment has been performed.

Бойко Т.И. Геохимия серы и стронция в зоне техногенеза серодобывающих предприятий Предкарпатья.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.02 - геохимия, ИГГТИ НАН Украины, г. Львов, 1995.

Защищается 7 научных работ, которые содержат теоретические, практические и экспериментальные исследования по геохимии серы и стронция в зоне техногенеза серодобывающих предприятий, а также по геохимии мышьяка, селена и теллура в сульфатно-карбонатных отложениях Предкарпатья. Установлено, что содержание стронция в речных водах, почвах и растениях прямо зависит от использования известко-

во-серных удобрений на полях; наибольших концентраций стронций достигает в зимний период, а его вертикальная миграция из удобрений на пахотных полях происходит в хроматографическом режиме. Метастабильные соединения серы тиосульфат и тетратионат повышают миграционную способность биологически необходимых металлов за счет комплексообразования. Впервые определено содержание теллура в сульфатно-карбонатных отложениях и самородной сере Предкарпатья: в самородной сере - $0,29-0,52 \cdot 10^{-5}\%$; гипсах - $0,48-0,83 \cdot 10^{-5}\%$, известняках - $< 5 \cdot 10^{-7}\%$; концентрация селена в гипсах выше, а в известняках ниже, чем мышьяка; по разрезу гипсовых отложений содержание селена увеличивается, а мышьяка уменьшается. На основе полученных результатов произведена экологическая оценка влияния известково-серных удобрений на окружающую среду.

Ключові слова: геохімія ландшафту, вапняково-сірчане добриво, сірководобувні підприємства Передкарпаття, стронцій, сірка, мш'як, селен, телур.



454934

AB 32.918

AB 32.918