

---

УДК 574+551.43

## Геохімічні особливості розподілу важких металів у ґрунтах зони впливу підприємств кольорової металургії

О.В. Яковенко, І.В. Кураєва, Г.А. Кроїк, К.С. Злобіна

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, м. Київ*

Досліджено ґрунти зони впливу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату на вміст важких металів. Визначено фізико-хімічні властивості як техногенно порушених ґрунтів, так і ґрунтів умовно чистих територій. Методом стадійних витяжок визначено основні фракції важких металів у ґрунтах. Установлено, що в забруднених ґрунтах метали знаходяться переважно в сорбованій на гідроксидах, органічній і фіксованій формах. Доведено, що у забруднених ґрунтах значно підвищується вміст рухомих форм важких металів. Методом нормування за еколого-геохімічними критеріями оцінено ступінь екологічної небезпеки забруднення ґрунтів важкими металами й визначено геохімічні асоціації хімічних елементів. Показано, що за середнім значенням сумарного показника забруднення  $Z_C$  досліджувані ділянки відносяться до надзвичайно небезпечної категорії забруднення.

*Ключові слова:* важкі метали, ґрунт, забруднення, екологія.

## Geochemical features of heavy metals distribution in soils under the influence of the non-ferrous metallurgy enterprises

O.V. Yakovenko, I.V. Kuraeva, G.A. Kroik, K.S. Zlobina

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine, Kyiv*

Objects of researches are soil adjournment under the influence of the non-ferrous metallurgy enterprises. The total maintenance and the maintenance of mobile forms of heavy metals defined by means of a method of nuclear adsorption and the spectral analysis. Definition of forms of heavy metals spent with use of a method of consecutive extraction. As a result of researches it is established that the basic source of issue of heavy metals in environment is functioning of svintsovo-zinc industrial complex.

---

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, просп. Акад. Палладіна, 34, м. Київ, 03680, Україна.

M. P. Semenenko institute of geochemistry, mineralogy and ore formation National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Akad. Palladina, 34, Kiev, 03680, Ukraine.

Tel.: +38-044-501-1520. E-mail: [aleksandra-matvi@mail.ru](mailto:aleksandra-matvi@mail.ru)

It is established that heavy metals are in soils in residual, sorbed on hydroxides and organic forms. The share of the mobile form makes 16 %. It is shown that the maintenance of mobile forms of metals in the polluted soils exceeds indicators of pure soils. On geochemical indicators define level of pollution of soils. On factor of total pollution an ecological situation in a zone of influence of industrial complex it is estimated as catastrophic ( $Z_c = 1,7 \cdot 10^4$ ).

*Key words:* heavy metals, soil, pollution, ecology.

**Вступ.** Україна належить до країн із високим рівнем індустріалізації, що передбачає високу концентрацію промислових підприємств. Даний факт, а також наявність застарілого устаткування негативно позначаються на екології. Активний розвиток промисловості надзвичайно негативно впливає на навколишнє природне середовище в цілому та ґрунти зокрема. Недосконалість нормативної бази в екологічній царині лише погіршує ситуацію.

Одним із найактуальніших напрямків екологічної геохімії є вивчення особливостей розподілу важких металів (ВМ) в умовах техногенезу та здатності забруднювачів надходити у трофічні ланцюги [3; 5; 12]. Емісія забруднювачів, продукованих промисловими підприємствами, в об'єкти навколишнього середовища в сучасних умовах сягає таких обсягів, що в районах великих промислових центрів істотно перевищує допустимі норми і загрожує життю та здоров'ю як нинішніх, так і прийдешніх поколінь [6; 7; 13; 17].

Підприємства кольорової металургії – джерело забруднення навколишнього середовища ВМ, а також сірчаною і азотною кислотами [4; 9; 11; 15; 16; 20]. Одним із компонентів геосистеми, який формується в умовах техногенного впливу, є ґрунт [8]. На техногенно-забруднених територіях на стан ґрунтів впливає антропогенний фактор. Проблема екологічного стану ґрунтів – основного багатства України – актуальна, тому дослідження еколого-геохімічних особливостей техногенно забруднених ґрунтів має важливе соціально-економічне значення.

**Суть дослідження.** Суть роботи – виявлення закономірностей розподілу ВМ у ґрунтах зони впливу підприємств кольорової металургії.

**Об'єкти і методи досліджень.** Об'єктами досліджень є ґрунти зони впливу підприємств кольорової металургії. Валовий вміст і вміст рухомих форм ВМ визначали за допомогою методу атомної адсорбції на приладі КАС-115 та ІСП-MS-аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина) [1]. Вміст металів у фракціях ґрунту визначали за методикою [14;18] (табл. 1).

Таблиця 1

Методика визначення фракцій важких металів

Послідовність екстракції	Форма	Екстрагент, умови екстракції
1	Водорозчинна	$H_2O + 20\% C_2H_5OH$
2	Обмінна	$1M CH_3COONH_4$
3	Карбонатна	$1M CH_3COOH$
4	Сорбована оксидами Fe, Mn	$0,04 HCl + 25\% CH_3COOH (95^\circ C)$
5	Органічна	$HNO_3 + H_2O (90^\circ C)$
6	Залишкова	$HF + HClO_4 (3:1)$

Оцінку техногенного навантаження проводили за Ю. Є. Саетом, зокрема сумарним показником забруднення, коефіцієнтами небезпеки та концентрації [19]. Проби ґрунту відбирали відповідно до методики [2].

**Результати та їх обговорення.** Ми дослідили ґрунти як біля Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату, так і у межах фонової ділянки (табл. 2 – 4, рис.1).



Рис. 1. Схема розміщення Костянтинівської ділянки

Таблиця 2

**Фізико-хімічні властивості ґрунтів Костянтинівської ділянки**

Тип ґрунту	C <sub>орг</sub> , %	рН	Обмінні катіони, мг-екв/100 г					У Е
			H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
Чорнозем звичайний середньогумусний на лесоподібних суглинках	0,37	6,7	6,9	7,60	1,70	0,24	1,1	17,54
Чорнозем звичайний середньогумусний («Хомутовський степ»)	3,6	7,2	7,20	30,10	9,10	0,50	0,90	55

Примітка: У Е – сума поглинених катіонів.

Таблиця 3

**Вміст мікроелементів у чорноземах заповідника «Хомутовський степ», мг/кг**

Тип ґрунту	h, см	Cd		Zn		Cu		Co	
		1	2	1	2	1	2	1	2
Чорнозем звичайний середньогумусний	0-20	0,07	0,175	80	21	20	4,5	10	2,0
	20-40	<0,067	<0,167	50	6	10	5	4,0	<0,7
	40-60	<0,054	<0,159	87	3,6	23	5,5	10,3	<0,8
	60-82	<0,055	<0,165	80	2,9	20	5,8	8,3	<0,8
	>82	<0,047	<0,157	80	4,2	20	6,1	11,2	<0,8

Примітка: 1 – валовий вміст; 2 – рухомих форм.

Фізико-хімічні властивості ґрунтів у зоні впливу комбінату відмінні від аналогічних показників умовно чистої території (заповідник «Хомутовський степ»): сума поглинених катіонів значно вища в ґрунтах заповідника, а у техногенно забруднених ґрунтах у 10 разів нижчий вміст C<sub>орг</sub>. Вміст Ca<sup>2+</sup> у ґрунтах заповідної території у 4 рази вищий, ніж у ґрунтах поблизу комбінату. Ми дослідили фракції ВМ у ґрунтах вищезгаданих територій за відповідними методиками [1;18] (рис.2).

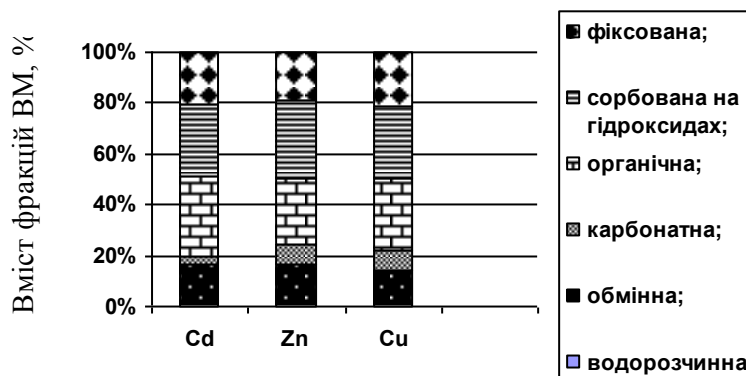


Рис.2. Вміст фракцій важких металів у ґрунті

Вміст рухомих форм (обмінної та водорозчинної) для кадмію становить 16 %, для цинку – 16,3 %, для міді – 14 %, що є показником значної міграційної здатності цих елементів.

Таблиця 4

Діапазон забруднення ґрунтів Костянтинівської ділянки (за даними дослідження 21 точки)

Показник	Вміст, мг·кг <sup>-1</sup>	K <sub>o</sub>	K <sub>c</sub>
	<u>min-max</u> av	<u>min-max</u> av	<u>min-max</u> av
Cd	<u>60-4000</u> 1182	<u>60-4000</u> 1182	<u>857-57143</u> 16886
Cr	<u>30-400</u> 159	<u>0,3-4</u> 1,6	=
Co	<u>3-80</u> 8	<u>0,4-2,5</u> 1	<u>0,2-1,6</u> 0,7
Ni	<u>10-100</u> 63,6	<u>0,1-1,2</u> 0,7	<u>0,3-3,1</u> 2
Zn	<u>200-10000</u> 5263,6	<u>2-100</u> 52,6	<u>2-100</u> 53
Mn	<u>800-10000</u> 3664	<u>0,5-6,7</u> 2,4	<u>1,3-17</u> 6,1
Pb	<u>100-10000</u> 4173	<u>3,1-312,5</u> 130	<u>5-488</u> 203
Cu	<u>40-4000</u> 1364	<u>0,7-73</u> 25	<u>1,6-160</u> 0,5
Z <sub>c</sub>			17145

Примітка: K<sub>o</sub> – коефіцієнт небезпеки; K<sub>c</sub> – коефіцієнт концентрації; Z<sub>c</sub> – сумарний показник забруднення.

Вміст рухомих форм у техногенно забруднених ґрунтах значно вищий, ніж у ґрунтах фонові території [10]. У результаті геохімічного дослідження визначено валовий вміст мікроелементів у ґрунтах ділянки й обчислено коефіцієнти небезпеки й концентрації, а також показник сумарного забруднення (табл. 3). Середній вміст ВМ у ґрунті зони впливу комбінату перевищує фонові значення і ГДК (гранично допустиму концентрацію) у тисячі разів.

За коефіцієнтом концентрації виділено геохімічну асоціацію: Cd ( $1,7 \cdot 10^4$ ) >> Pb (203) > Zn (53) > Mn (6,1) (табл. 3). За допомогою значень коефіцієнтів небезпеки виділено таку асоціацію: Cd (1182) > Pb (130) > Zn (52) > Cu (25) Mn (2,4) > Cr (1,6).

За середніми значеннями сумарного показника забруднення  $Z_c = 1,7 \cdot 10^4$  ґрунти Костянтинівської ділянки можна віднести до надзвичайно небезпечної категорії забруднення, що зумовлює розвиток катастрофічної екологічної ситуації.

**Висновки.** За результатами досліджень, проведених у межах Костянтинівської ділянки, встановлено, що основне джерело потрапляння важких металів у навколишнє середовище – комбінат «Свинець». Встановлено, що ВМ у ґрунтах зони впливу металургійного комбінату знаходяться в основному в залишковій, сорбованій на гідроксидах та пов'язаній із органікою формах, а частка рухомої форми становить  $\approx 16\%$ . Показано, що вміст рухомих форм ВМ у техногенно забруднених ґрунтах значно вищий, ніж у ґрунтах умовно чистих територій. За еколого-геохімічними показниками визначено рівень забруднення ґрунтів: за показником сумарного забруднення екологічну ситуацію в зоні впливу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату визнано як катастрофічну.

### Бібліографічні посилання

1. Analytical sample preparation scheme of rocks and minerals and trace elements determination in them by mass spectrometry with inductively coupled plasma [Text] / A. I. Samchuk [et al.] // Mineral mag. – 2008. – № 4. – P. 97 – 103.
2. **Androsova, N.K.** Geological and Environmental studies and mapping [Text] / N.K. Androsova. – M.: RUDN, 2000. – 98 p.
3. **Ashraf, M.A.** Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment [Electronic resource] / M.A. Ashraf, M.J. Maah, I. Yusoff. – Access mode: [www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3330713/](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3330713/) – Title from the screen.
4. **Baran, A.** Chemical properties and toxicity of soils contaminated by mining activity [Text] / A. Baran, T.Czech, J.Wieczorek // Ecotoxicology. – 2014. – № 23 (7). – P. 1234 – 1244.
5. **Chunjie, C.** Distribution and pollution of soil heavy metals upland around Pindingshan coal mining area [Text] / C. Chunjie, Z. Jinfeng // Geographical Research. 2014. – 33 (7). – P. 1383 – 1392.
6. Combined pollution of heavy metals and PAHs and its risk assessment in industrial sites of Chenzhou city [Text] / Zhu Gang-hui [et al.] // Geographical Research. – 2012. – № 31(5). – P. 831–839.
7. Distribuyion Pattern of Some Heavy Metals in the Soil of Silghat Region of Assam (India), Influenced by Jute Mill Solid Waste [Text] / Pronil Kumar Bora [et al.] // J. of Chemistry. – 2013. – Vol.7. – P. 812–820.
8. Dynamical variation and improvement strategies of urban agricultural development at the country level [Text] / D. Wang [et al.] // Geographical Research. – 2014. – Vol. 33. – № 9. – P. 1706–1715.
9. Ecotoxicological and microbiological characterization of soils from heavy metal and hydrocarbon contaminated sites [Text] / G. Plaza [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. – 2010. – № 163. – P.477 – 488.
10. Forms and migration of Cadmium in soil and soil solution technologically contaminated areas for exaple Pobuzke ferronickel plant [Text] / A.V. Yakovenko [et al.] // Zb. nauk. prac' UkrNDMI NAN Ukraine. – D., 2011. – P. 416 – 428.

11. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in stream sediments from a typical nonferrous metals mining city [Electronic resource] / RZ Li [et al.]. – Access mode: [www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23745416](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23745416) / – Title from the screen.

12. Heavy metal pollution and migration in soil-wheay system of different livestock manures agricultural areas [Text] / Y. Bixiong [et al.] // *Geographical Research*. – 2013. – № 32 (4). – P. 645–652.

13. **Ji, W.** The advances in research on heavy metals of the surface dust in urban areas [Text] / W. Ji, Zh. Yi-xiu, G. Xiang // *Geographical Research*. – 2012. – № 31(5). – P. 821–830.

14. **Kuznezov, V. A.** Stepwise method extractsa in geochemical studies [Text] / V.A. Kuznezov, G.A. Shimko. – M.: Science and technology, 1990. – 65 p.

15. **Lee, Ch.-Sh.** Distribution of Forms of Heavy Metals in Soils Contaminated by Metallurgical Smelter Emissions [Electronic resource] / Ch.-Sh. Lee, M.-M. Kao. – Access mode: [www.pubfacts.com/detail/15055927/Distribution-of-forms-of-heavy-metals-in-soils-contaminated-by-metallurgical-smelter-emissions](http://www.pubfacts.com/detail/15055927/Distribution-of-forms-of-heavy-metals-in-soils-contaminated-by-metallurgical-smelter-emissions) – Title from the screen.

16. Multiple Exposure And Effects assessment of Heavy Metals in the Population near Mining Area in South China [Electronic resource] / P. Zhuang [et al.]. – Access mode: [www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3984172/](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3984172/) – Title from the screen.

17. Particle size distribution and health risk assessment of heavy metals in surface dust of Wuhu urban area [Text] / Fang Feng-man, Jiang Bing-yan, Wang Hai-dong, Xie Hong-fang // *Geographical Research*. – 2010. – № 29(7). – P. 1193 – 1202.

18. Physico-chemical conditions of forms of toxic metals [Text] / A.I. Samchuk [et al.] // *Mineral mag.* – 1998. – № 2. – P. 48 – 59.

19. **Saet, Y.E.** Environmental Geochemistry [Text] / Y.E. Saetm, B.A. Revich. – M.: Nedra, 1990. – 335 p.

20. The Influence of soil solution properties on phytotoxicity of soil soluble copper in a wide range of soils [Text] / X. Zhang [et al.] // *Geoderma*. – 2013. – № 2. – P. 112 – 211.

*Надійшла до редколегії 25.02.2015*