

## СОЕДИНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Кураева И.В.

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н. П. Семеновки НАН Украины  
пр-т Паладина, 34, г. Киев, 03142  
olena.loktionova.55@mail.ru

Представлены результаты аналитических и опытно-методических работ по изучению форм нахождения тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. Наиболее загрязнены тяжелыми металлами почвы промышленных и рекреационных зон вблизи предприятий черной и цветной металлургии. Меньше загрязнены почвы, находящиеся под влиянием выбросов предприятий химической промышленности. Установлено, что в техногенно-загрязненных почвах содержание подвижных форм тяжелых металлов повышается по сравнению с фоновым. *Ключевые слова:* тяжелые металлы, подвижные формы, микроэлементы, почвы, токсичность.

**Сполуки важких металів у техногенно-забруднених ґрунтах.** Кураєва І. В. Представлені результати аналітичних та дослідно-методичних робіт з вивчення форм знаходження важких металів у техногенно-забруднених ґрунтах. Найбільш забруднені важкими металами ґрунти промислових і рекреаційних зон поблизу підприємств чорної і кольорової металургії. Менше забруднені ґрунти, що знаходяться під впливом викидів підприємств хімічної промисловості. Встановлено, що в техногенно-забруднених ґрунтах вміст рухомих форм важких металів підвищується в порівнянні з фоновим. *Ключові слова:* важкі метали, рухомі форми, мікроелементи, ґрунту, токсичність.

**Connections of heavy metals in technogenic-contaminated soils.** Kuraieva I. V. There are presented the results of analytical and experimentally- methodological work on the study of occurrence forms of heavy metals in the technogenically polluted soils. Soils of industrial and recreation areas near the ferrous and non-ferrous metallurgy plants are the most polluted by the heavy metals. Soils that are affected by plants of chemical industry are less polluted. It is established that in the technogenically polluted soils content of mobile forms of heavy metals increases compared to background ones. *Keywords:* heavy metals, mobile forms, microelements, soils, toxicity.

Определение форм нахождения химических элементов – это трудоемкая и аналитически сложная задача, так как элементы могут находиться в почве в большом многообразии минеральных и неминеральных соединений. По данным опытно-методических и научно-исследовательских работ [1, 2, 3, 4, 5] установлены основные почвенные фракции, являющиеся концентрато-

рами микроэлементов: гидроксиды железа, марганца, аморфные соединения кремнезема, оксиды алюминия, высокодисперсные глинистые минералы, почвенный гумус, первичные минералы почв. В зависимости от конкретных ландшафтно-геохимических условий территории качественный и количественный состав основных почвенных фракций может изменяться, соответственно, и

соединения тяжелых металлов (ТМ) в почве.

Водяницкий Ю.Н. [6] отмечает, что в настоящее время доминирует химический, экстракционный метод изучения форм и соединения микроэлементов. При этом используются различные вытяжки, с помощью которых анализируется содержание тех или иных соединений микроэлементов, включая обменные, закрепленные карбонатами, органическим веществом, гидроксидами железа и марганца, и, наконец, нерастворимый остаток, где микроэлементы ориентировочно входят в состав первичных минералов. Преимущество химического фракционирования – дешевизна и простота анализа. При этом установить характер связи микроэлементов с конкретными соединениями железа и марганца методом химической экстракции не позволяет. Сейчас развернулось изучение форм ТМ методами синхротронной рентгеновской техники третьего поколения, что дало хорошие результаты. Применение двух методов анализа микроэлементов (химического фракционирования и синхротронной рентгеновской техники), дополняющих друг друга, обеспечивает более глубокое понимание механизмов закрепления опасных поллютантов активными почвенными компонентами.

Закономерности распределения микроэлементов в почвах обусловлены природными свойствами самих элементов, минералогическими особенностями почвообразующих пород, физико-химическими характеристиками почв, ландшафтными и техногенными условиями. Исследования показали [7], что степень токсичности почв,

загрязненных тяжелыми металлами (ТМ), определяется не столько содержанием валовой формы, сколько химическими формами, в которых они могут мигрировать в сопредельные среды и участвовать в биогенном обмене химических элементов, Поэтому изучение форм соединений ТМ необходимо для оценки и прогноза их воздействия на биоту.

Несмотря на большое количество региональных исследований состояния ТМ в почвах, многие вопросы формирования их почвенных соединений в условиях полиэлементного загрязнения являются нерешенными, что и определяет актуальность данной работы.

**Цель исследований.** Установление форм нахождения ТМ в техногенно-загрязненных почвах Украины, уточнение информации об их подвижности

**Объекты и методы.** Объектами исследования были почвы техногенно-загрязненных территорий Украины, находящиеся в непосредственной близости от предприятий различного профиля: угледобывающая промышленность (г. Макеевка), черная и цветная металлургия (г. Алчевск), химическая промышленность (г. Черкассы). Также изучали почвенные отложения, расположенные в рекреационных зонах. Образцы отбирали с глубины 0 – 5, 5 – 20 см. по ГОСТу [8].

Для изучения форм нахождения элементов в почвах использовали методы фракционного анализа [2, 4], модифицируя их для каждого конкретного случая. Содержание гумуса, глинистой составляющей, емкости катионного обмена определяли общепринятыми методами [9]; опреде-

ление элементов в экстрагентах – атомно-абсорбционным методом; валовое содержание – с помощью эмиссионного спектрального анализа, а также атомно-абсорбционного метода с подготовкой проб по методике, представленной в работе [10].

**Результаты.** В результате проведенных нами исследований [7] выявлены основные формы ТМ в «условно» чистых почвах, связанные с фракциями: почвенного гумуса, остаточной, карбонатной, адсорбированной, обменной и легкорастворимой. Подвижность металлов в почвах снижается с увеличением содержания гумуса и глинистой фракции, поэтому в серых лесных, дерново-подзолистых, дерново-карбонатных, дерново-боровых почвах большая часть металлов связана с остаточной фракцией, меньшая – с почвенным гумусом, адсорбированной, обменной и легкорастворимой фракциями. В черноземах каштаново-солонцеватых, буроземах, лугово-черноземных и луговых почвах содержание металлов, связанных с почвенным гумусом, возрастает, одновременно снижается их содержание в обменной и легкорастворимой фракциях. Металлы в различных типах почв по-разному взаимодействуют с различными фракциями почв. При преобладании обменных и легкорастворимых форм – характерны процессы ионного обмена, а также специфическая сорбция гумусовыми веществами; увеличение роли прочносвязанных соединений может свидетельствовать о другом механизме закрепления металлов в почвен-

ных отложениях – о комплексообразовании, взаимодействии с неорганическими почвенными компонентами по типу специфической сорбции, хемосорбции и т.д.

Опытно-методические работы по изучению закономерностей распределения ТМ в техногенно-загрязненных почвах показали, что на территориях под влиянием промышленных предприятий почти во всех пробах загрязненных почв валовое содержание металлов выше фонового (табл. 1). Например, в почвах жилых массивов и частного сектора, а также во все пробах вблизи обогатительной фабрики в г. Макеевка отмечается повышенное содержание ТМ.

Наиболее загрязнены ТМ почвы территорий промышленных предприятий черной и цветной металлургии. Такая же картина наблюдается в районах жилых массивов и рекреационных зон. Менее всего загрязнены ТМ территории, примыкающие к производственному объединению "Азот" (г. Черкассы). В таблице 1 в числителе приведены пределы колебания, в знаменателе – фоновое содержание. В скобках – количество изученных проб.

Для оценки степени загрязнения необходимы сведения не только об общем уровне содержания ТМ, но и о характере распределения их между основными почвенными фазами. Особый интерес представляет определение подвижных форм, которым отнесены формы, связанные с водорастворимыми, легкообменными и растворимыми в слабокислой среде фракциями.

Таблиця 1

Валовое содержание ТМ в техногенно-загрязненных почвах, мг/кг

Производство	Местонахождение (количество проб)	Zn	Си	Co	Ni	Pb	Cr	Количество проб с превышением содержания над фоновым, %						
								Zn	Cu	Co	Ni	Pb	Cr	
Угледобывающая промышленность	В 100 м от обогатительной фабрики, г. Макеевка (26)	320-80	200-120	100-35	62-15	180-50	120-30	100	100	100	80	100	100	97
		58	100	30	42	30	86	90	80	92	87	97	100	
		200-15	150-40	80-20	28-10	100-10	130-90	100	97	92	100	100	100	
Черная и цветная металлургия	Промзона, г. Алчевск (22)	200-100	2500-25	50-6	120-20	700-20	260-120	100	97	92	100	100	100	
		90	50	18	80	20	160	100	100	90	90	97	96	
		320-120	320-32	20-12	63-25	250-7	180-120	100	97	100	100	100	95	
Химическая промышленность	В 200 м от производственного объединения "Азот", г. Черкассы (29)	150-30	87-30	160-28	250-25	160-20	280-70	100	97	100	100	100	95	
		40	40	80	50	20	100	97	85	82	80	90	92	
		200-20	80-20	120-15	150-30	80-10	180-70	100	97	100	100	100	95	
	рекреационная зона (26)													

Исследование подвижных форм ТМ в почвах промплощадки химического предприятия (табл. 2) показало, что содержание элементов их подвижных форм составляет, %:

цинк – 37,5; медь – 54,2; кобальт – 32,6; никель – 1,2; свинец – 30,4. В менее загрязненных почвах (садово-огородные участки) оно уменьшается.

Таблица 2

**Подвижные формы металлов в техногенно-загрязненных почвах  
(доля от валового), %**

Металл	Фракция		
	водорастворимая	легкообменных ионов	соединений растворимых в слабокислой среде
Черная и цветная металлургия			
Zn	<u>10,2</u> 1,2	<u>42,3</u> 10,2	<u>7,2</u> 7,8
Cu	<u>5,2</u> 0,2	<u>52,3</u> 17,2	<u>3,2</u> 2,3
Co	<u>2,3</u> 0,16	<u>20,3</u> 7,2	<u>4,2</u> 3,2
Ni	<u>0,8</u> «—»	<u>2,3</u> 1,2	<u>3,0</u> 2,2
Pb	<u>3,5</u> 0,2	<u>27,2</u> 10,2	<u>8,2</u> 3,0
Угледобывающая промышленность			
Zn	<u>2,5</u> 0,1	<u>15,0</u> 3,5	<u>30,2</u> 17,2
Cu	<u>7,5</u> 0,2	<u>12,5</u> 3,8	<u>14,5</u> 10,3
Co	«—» «—»	<u>7,2</u> 0,6	<u>22,5</u> 12,3
Ni	<u>0,5</u> «—»	<u>2,3</u> 2,5	<u>4,5</u> 3,2
Pb	<u>3,2</u> «—»	<u>20,3</u> 3,2	<u>15,2</u> 7,2
Химическая промышленность			
Zn	<u>3,5</u> 0,2	<u>13,5</u> 3,2	<u>20,5</u> 10,2
Cu	<u>4,5</u> 0,16	<u>12,5</u> 2,2	<u>37,2</u> 12,3
Co	<u>7,5</u> 0,2	<u>7,8</u> 3,2	<u>17,3</u> 10,2
Ni	<u>0,6</u> «—»	<u>1,2</u> 0,8	<u>4,3</u> 2,3
Pb	<u>1,3</u> «—»	<u>7,8</u> 5,2	<u>21,3</u> 7,8

В почвах, находящихся под влиянием выбросов угледобывающей промышленности, на долю подвижных форм элементов приходится, %:

цинк – 47,5; медь – 34,5; кобальт – 29,7; свинец – 35,5; никель 7,3. В фоновых почвах содержание подвижных форм ТМ в почве уменьшается.

ется и повышается доля устойчивых форм.

В таблице 2 в числителе приведено содержание этих форм в почве промышленной зоны; в знаменателе – в фоновой, «—» – содержание ниже чувствительности.

По методике из работы [7] была рассчитана буферная способность исследуемых почв (табл. 3). Результаты показали, что фоновые почвы отличаются более высокой буферной способностью по отношению к загрязнению медью и цинком.

Таблица 3  
Показатели буферной способности (ПБС) почв по отношению к загрязнению цинком и медью

Почва	Местонахождение	Содержание, %		Сумма поглощенных катионов, мг/экв на 100 г почвы	ПБС	
		Глина	Гумус		Cu	Zn
Чернозем на элювии глинистых сланцев	В 100 м от обогатительной фабрики, г. Макеевка	32,2	5,25	37,87	8,9	12,3
	Частный сектор в 1,5 км от фабрики	42,3	4,42	38,35	21,3	13,5
Лугово-черноземная	Промзона, г. Алчевск	23,4	4,9	26,6	7,2	16,2
	Частный сектор в 1,5 км от промзоны	30,5	5,2	32,3	11,2	23,5

**Выводы.** Почвы территорий, подверженных влиянию выбросов производств черной и цветной металлургии, угледобывающей и химической промышленности содержат ТМ в количестве, которое в десятки и сотни раз превышает природный геохимический фон. Наиболее загрязнены ТМ почвы промышленных и селитебных зон вблизи предприятий черной и цветной металлургии. Меньше загрязнены почвы, находящиеся под влиянием выбросов предприя-

тий химической промышленности.

Установлено, что в почвах техногенно-загрязненных территорий количество меди, цинка, кобальта, никеля и свинца в подвижных формах соединений (водорастворимой, легкообменных ионов, растворимых в слабокислой среде) увеличивается по сравнению с фоновыми почвами, а также с почвами рекреационных зон. Именно эти формы наиболее доступны для растений, они определяют уровень поступления в них ТМ.

**Литература**

1. Tessier A, Cambell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* – 1979. – № 51. – P. 844–851.
2. Сагт Ю.Е. Вторичные геохимические ореолы при поисках рудных месторождений. – М.: Наука, 1982. – 167 с.
3. Зырин Н.Г. Содержание и формы микроэлементов в почвах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 387 с.
4. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
5. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // *Минералогический журнал* – 1998. – 20, № 2. – С. 133–166.
6. Водяницкий Ю.Н. Роль почвенных компонентов в закреплении техногенных As, Zn, и Pb в почвах // *Агрохимия*. – 2008. – № 1. – С. 83–91.
7. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. – Киев: Наук. думка, 2002. – 215 с.
8. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02-84. – [действующий от 1986–01–01]. – М.: Госстандарт СССР, 1984. – 7 с.
9. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
10. Тулупов П.Е., Журавлева Н.И. Использование кислотных вытяжек для округления валового содержания тяжелых металлов в почвах // *Загрязнение почв и сопредельных сред токсикантами промышленного и сельскохозяйственного происхождения*. – М.: Гидрометеиздат, 1987. – С. 89–98.