

УДК 631.4:669.184.16

**Кураева И. В.**

*Институт геохимии, минералогии и рудобразования им. М.П. Семеновка НАН Украины*

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ (НА ПРИМЕРЕ г. АЛЧЕВСКА)**

*Изучены закономерности распределения тяжелых металлов в почвах расположенных вблизи предприятий черной металлургии. Определены формы нахождения металлов в основных фракциях техногенно загрязненных почв.*

### **Введение**

В биокосных системах, таких как почва, в биогеохимических процессах участвуют преимущественно подвижные формы химических элементов, которые и необходимо исследовать в первую очередь. Формы нахождения тяжелых металлов, в том числе подвижные формы, во многом определяют, в жизненно важных для человека средах, дальнейшие пути их миграции и опасность, которую они могут представлять для окружающей среды.

При геохимическом исследовании почв актуальной проблемой является определение в них форм нахождения тяжелых металлов, которая решается с помощью современных физико-химических методов. Определение форм химических элементов – это трудоемкая и аналитически сложная задача. По данным опытно-методических и научно-исследовательских работ [1, 2], установлены основные почвенные фракции, являющиеся концентраторами микроэлементов. Качественный и количественный состав основных почвенных фракций может меняться в зависимости от конкретных ландшафтно-геохимических условий территории, соответственно изменяются и закономерности распределения элементов в них.

В почвах, расположенных в непосредственной близости от источников загрязнения, статистически значимые связи между содержанием тяжелых металлов и компонентами почвы располагаются в следующей последовательности: а) органическое вещество и  $Cr < Co < Ni < Cu < Cd < Zn < Pb$ ; б) глинистые минералы и  $Zn < Pb < Cd < Cu < Cr < Co < Ni$ ; в) оксиды железа и  $Zn < Pb < Cd < Cu < Cr < Co < Ni$  [3].

А.И. Самчук, Г.Н. Бондаренко и В.В. Долин [4] считают, что в почвах взаимодействие микроэлементов с органическим веществом и минеральными коллоидными частицами, а также их трансформацию можно описать реакциями ионного обмена, адсорбцией на поверхности, хелатообразованием, коагуляцией и гидролизом. Авторами была предложена молекулярно-коллоидная модель образования мобильных форм микроэлементов в почвах.

Целью настоящего исследования является изучение закономерности распределения тяжелых металлов в основных почвенных фракциях в зонах влияния предприятий черной металлургии на примере г. Алчевска (Луганская область).

### **Объекты и методы исследования.**

Объектами исследования послужили почвы г. Алчевска, который относится к наиболее загрязненным городам Украины. Основными источниками загрязнения г. Алчевска являются пылевые выбросы аглофабрик, которые содержат в своем составе: цинк, хром, свинец, медь, кобальт, никель. С учетом розы ветров исследовались площадки, расположенные в непосредственной близости от «Алчевского металлургического комбината», а также на расстоянии 500 м, 2-5 км от него. Пробы отбирались на площадках методом конверта [5].

Для исследования было отобрано 62 пробы почвенных отложений по генетическим горизонтам от 0 до 0,5 м. Отбор проб производился с помощью легкой двухсторонней лопаты саперного типа. Обработку почвенных проб, подготовку их к исследованию для определения физико-химических свойств проводили по стандартным методикам [6]. Представленный в работе аналитический материал получен при помощи физических и химических методов анализа. Определение валовых и подвижных форм металлов, проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре КАС-115, отдельные определения подвижных форм микроэлементов получали на приборе М-3030 (фирма «Перкин-Эльмер», США) и М-1800 (фирма «Хитачи», Япония). Адекватность методов анализа подтверждалась многочисленными контрольными определениями элементов из одной навески пробы.

### **Результаты и их обсуждение**

Полученные ранее данные [7] при полевых (морфологическое описание) и камеральных (микроморфологический, минералогический анализ) исследованиях позволили выделить следующие горизонты:

Н/к (0,0 – 0,10 м), Нрк (0,1 – 0,3 м), Ph (0,3 - 0,4 м), Р (0,4 – 0,5 м).

Н/к – темно-серый, рыхлый, рассыпчатый, пронизан корнями растений, мелкозернистый, пылеватый легкий суглинок.

Нрк – темно-серый с коричневым оттенком, более светлый горизонт, мелкозернистый легкий суглинок. Горизонт пронизан корнями трав.

Ph – переходный к алевролиту (подстилаящая порода) горизонт, по цвету неоднородный (серый со светло-желтыми прослойками), пронизан корнями трав.

Р – алевролит, светло-желтого цвета, плиточный, с сизыми прослойками.

Исследуемые почвы характеризуются такими морфологическими свойствами: темно-серый цвет профиля, комковатая структура, постепенный переход между генетическими горизонтами. Эти свойства дают основания отнести исследуемые почвы к черноземам маломощным (0,5 м), залегающим на элювии алевролитовых сланцев палеогена. Вследствие загрязнения почв выбросами металлургического комбината, в почвах отсутствуют или слабо проявляются морфо- и микроморфологические свойства, которые характерны для черноземов фоновых территорий [8].

Почвы гумусового горизонта (Н/к) характеризуются наличием техногенного материала от 15 до 35%, который представлен стекловидными образованиями сферической формы, кусочками шлаков и металла правильной формы на фоне органико-глинистой плазмы.

В горизонте (Нрк) техногенный материал, представлен стекловидными образованиями и металлическими чешуйками. Между зёрнами терригенного кварца встречаются включения черного цвета (металлические образования). В нижнем, переходном горизонте, Ph(К) также встречаются включения техногенного материала.

Некоторые образцы загрязненных почв верхнего гумусового горизонта, представляют собой смесь природного и техногенного материала. Включения техногенного материала (осколки шлаков, угля и др. – до 30-40% площади шлифа) свидетельствуют о техногенном воздействии на структуру почвенных горизонтов.

Почвы исследуемых площадок (горизонт Н/к) характеризуются слабощелочной реакцией (рН 7,2–7,8), содержание карбонатов в них составляет 0,2–0,7%. Содержание гумуса в них изменяется от 5,2–4,2 %. Они отличаются низким уровнем емкости катионного обмена, составляющим в среднем 10 ммоль/100г. Минеральный состав фракции 0,25–0,01 мм изучали с помощью эмиссионного кристалло-оптического анализа с предварительным разделением на тяжелую и легкую фракции. Содержание глинистой фракции изменяется от 25 до 30%. Минеральный состав глинистой фракции определяли с помощью рентгенофазового анализа, используя дифрактометр ДРОН-2. Результаты минерального анализа фракции 0,25-0,01 мм показали, что легкая фракция состоит, в основном, из кварца, полевых шпатов, в меньшем количестве из мусковита и гидрослюд. Тяжелая фракция составляет всего 0,1-1%, хотя является более разнообразной по составу. Главные минералы тяжелой фракции – рудные: гидроксиды железа, лейкоксен, циркон, гранат, рутил,

ставролит; встречается хромит, турмалин, сфен, эпидот, пироксен, апатит, биотит, хлорит. В глинистой фракции содержатся органическое вещество, монтмориллонит и гидрослюда.

На основе валового содержания тяжелых металлов в почвах и пылевых выбросах (табл. 1) были рассчитаны значения коэффициентов концентрации относительно фонового содержания: Cu – 57,1; Ni – 18,3; Zn – 10,9; Co – 10; Pb – 8,5; Cr – 2,5. Перечисленные элементы относятся к первому и ко второму классу опасности. Также по методике Ю.Н. Водяницкого была рассчитана техногенность металлов [9]. Наиболее техногенными металлами являются Zn (86%), Pb и Cu (72% и 79.1%), Cr (75,5%).

**Таблица 1.** Валовое содержание металлов в пылевых выбросах и почвах в зоне влияния металлургического комбината, мг/кг

Горизонт	Глубина, см	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Pb	Zn
		Фоновые значения для почв								
		322	23	8	90	80	2	21	13	55
		Пылевые выбросы								
		4000	50	7	100	200	4	70	100	600
Техногенная почва										
Н/к	0-5	4000	420	80	150	200	4	1200	110	800
	5-10	4000	80	40	200	100	3	120	60	500
Нрк	10-20	1500	40	10	150	60	5	40	20	200
	20-30	1000	60	6	150	80	10	50	30	200
Ph	30-40	1500	40	5	100	50	20	30	20	200
P	40-50	2000	50	5	100	50	8	30	20	200

Результаты исследований позволили установить, что содержание тяжелых металлов в почвах, расположенных вблизи предприятий металлургической промышленности превышает фоновые в 10 и 100 раз. С удалением от источника загрязнения содержание тяжелых металлов в почвах уменьшается в несколько раз (табл. 2).

**Таблица 2.** Валовое содержание тяжелых металлов в почвах (горизонт Н/к), мг/кг

Элемент	Фоновое содержание	Территория предприятия или в непосредственной близости от него (n=20)	Территории на расстоянии 500 м от предприятия (n=18)	Жилой массив на расстоянии 1-2 км от предприятия (n=22)	Садово-огородные участки на расстоянии 2-5 км (n=90)
Zn	55	$\frac{120-1200}{800}$	$\frac{80-1200}{500}$	$\frac{90-1000}{450}$	$\frac{120-320}{200}$
Cu	21	$\frac{100-2500}{1200}$	$\frac{60-1200}{240}$	$\frac{50-500}{320}$	$\frac{50-200}{120}$
Co	6	$\frac{120-120}{80}$	$\frac{60-120}{75}$	$\frac{50-500}{42}$	$\frac{25-63}{50}$
Ni	23	$\frac{40-820}{420}$	$\frac{40-500}{75}$	$\frac{20-300}{100}$	$\frac{20-250}{32}$
Pb	13	$\frac{80-900}{110}$	$\frac{60-750}{90}$	$\frac{45-500}{80}$	$\frac{35-480}{75}$
Cr	50	$\frac{70-320}{220}$	$\frac{40-250}{180}$	$\frac{40-120}{80}$	$\frac{40-100}{50}$

**Примечание:** числитель – интервал концентраций валового содержания; знаменатель – среднее значение.

Для исследования форм нахождения тяжелых металлов была использована методика последовательных экстракций [4, 10]. После обработки почвы определенным экстрагентом, содержание тяжелых металлов в каждой вытяжке соответствовало таким формам нахождения металлов – водорастворимая; ионообменная; легкорастворимая (1 М MgCl<sub>2</sub>, pH=7); связанная с карбонатами и растворимая в слабокислой среде соединениями (1 М NaOAc + 1 М HOAc, pH=3,5); связанная с органическим веществом и некоторыми сульфидами (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); связанная с гидроксидами железа и марганца (0,04 М NH<sub>4</sub>OH + HCl в 25% HOAc); фиксированная остаточная, когда металлы входят в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы и могут извлекаться только путем полного разложения почвы.

Формы нахождения Cu, Zn, Co, Ni выделяли последовательно из одной навески почвы массой 10 г, измельченной до размера частиц < 1 мм. Время взаимодействия с каждым экстрагентом – 24 ч. После определения содержания элементов в вытяжках количество тяжелых металлов, перешедших в раствор, суммировали. Для минимизации ошибок проводили контрольные анализы. Результаты исследования представлены в таблице 3.

**Таблица 3.** Распределение форм нахождения тяжелых металлов в техногенно загрязненной почве.

Элемент	Валовое содержание, мг/кг	Формы (доля от валового содержания, %)					
		I	II	III	IV	V	VI
Zn	1200	10,2	42,6	7,2	8,9	3,2	28,5
	55	1,5	10,6	7,9	12,3	2,3	66,2
Cu	1800	5,2	53,9	3,2	8,3	7,8	23,9
	21	0,2	17,6	2,3	32,3	4,2	43,2
Co	143	2,3	20,3	4,2	17,2	14,5	41,5
	8	0,3	7,6	3,6	32,3	12,3	44,9
Ni	120	0,8	2,3	3	41,5	28,2	24,4
	23	–	1,2	2,2	34,7	26,5	36,3
Pb	750	3,5	27,2	8,2	32,3	7,2	21,6
	13	0,3	10,9	3,0	40,9	15,2	30,6

*Примечание:* формы: I – водорастворимая, II – обменная и легкорастворимая, III – связанная с карбонатами и растворимых в слабокислой среде соединений, IV – связанная с органическим веществом и некоторыми сульфидами, V – связанная с гидроксидами железа и марганца, VI – фиксированная. В числителе – содержание элемента в техногенно загрязненной почве; в знаменателе – в фоновой почве. Тире – элемент не определялся.

За подвижные формы элементов мы принимали водорастворимую, обменную и легкорастворимую. Как видно из таблицы 3, содержание подвижных форм в техногенно загрязненной почве увеличивается по отношению к фоновой почве.

Для понимания специфики миграции и оценки загрязнения почв большое значение имеет изучение их потенциальной буферной способности (ПБС) к загрязнению тяжелыми металлами. Показатели ПБС для Zn и Cu определяли по конкретной методике [11], графическим и расчетным методом – по изотермам сорбции. Результаты расчетов показали, что ПБС исследуемых почв по отношению к загрязнению медью составляет 4,2 (для фоновой почвы – 21), для цинка ПБС – 1,9 (фоновая почва – 13,5). Таким образом, в почвах территорий под влиянием предприятий черной металлургии наблюдается уменьшение их потенциальной буферной способности к загрязнению.

### **Заключение**

В техногенно загрязненных почвах зон влияния предприятий черной металлургии содержание тяжелых металлов превышает природный геохимический фон в десятки и сотни раз. В таких почвах повышается содержание металлов находящихся в водной, обменной и легкорастворимой формах. Значительно увеличивается их подвижность по сравнению с фоновой почвой. Также понижается и их потенциальная буферная способность.

1. *Зырин Н.Г.* Содержание и формы микроэлементов в почвах. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1979. – 387 с.
2. *Минкина Т.М., Мотузова Г.Б.* комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение. – 2008. - №11. – ст.1324 – 1333.
3. *Petruzzelli G., Guidi G., Lubrano L.* Influence of organic matter on lead adsorption by soil // Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenkd. – 1981., - 144. – P. 74-77.
4. *Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В.* Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах / Минерал. Журн. – 1998. – 20, № 2. – ст. 48 – 59.
5. *Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П.* и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1989. – 325 с.
6. *Ариунукина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв // – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1970. – 487 с.
7. *Карамзинко С.П., Манічев В.Й.* Вплив викидів підприємств чорної металургії на особливості мікро- і макроморфологічної будови ґрунтів // Біологічні системи. – 2012. – Т.4, - Вип.. 2. – ст. 167-170.
8. *Добровольский Г.В.* Микроморфология антропогенно-измененных почв // Сборник научных трудов АН СССР. – М.: Наука, 1988. – 215 с.
9. *Водяницкий Ю.Н.* Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах //– М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2009. – 95 с.
10. *Кузнецов В.А., Шимко Г.А.* Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
11. *Жовинский Э.Я., Курасва И.В., Шурпан Н.А.* Влияние буферной способности почв на подвижность цинка // Минерал. журн. – 1996. – 18, № 1-3. – ст. 31-38.

### **Курасва І.В. ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ТЕХНОГЕННО-ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТАХ В ЗОНАХ ВПЛИВУ ПІДПРИЄМСТВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ (НА ПРИКЛАДІ М. АЛЧЕВСЬК)**

*Вивчено закономірності розповсюдження важких металів у ґрунтах, розташованих безпосередньо біля підприємств чорної металургії. Визначено форми знаходження металів в основних фракціях техногенно-забруднених ґрунтів.*

### **Kurayeva I.V. FORMS OF OCCURRENCE OF HEAVY METALS IN TECHNOGENICALLY CONTAMINATED SOILS IN ZONES OF INFLUENCE OF FERROUS METALLURGY ENTERPRISES (FOR EXAMPLE, ALCHEVSK)**

*The patterns of distribution of heavy metals in soils which are located in the vicinity of ferrous metallurgy enterprises. Forms of occurrence of metals in the main fraction of technologically contaminated soils were identified.*