УДК 574+551.43

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГРУНТАХ УКРАЇНИ

Кураєва І. В., Яковенко О. В.
(Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАНУ, м. Київ, Україна)
Філатов В. Ф.
(УкрНДМІ НАНУ, м. Донецьк, Україна)

Дано объяснение понятия «форма тяжелых металлов». Установлено, что в почвах загрязненных территорий содержание тяжелых металлов в подвижной форме значительно возрастает.

The notion "heavy metals" is described. It is shown that the content of mobile heavy metals in contaminated and polluted land increases enormously.

Посилення техногенного впливу на оточуюче середовище потребує досліджень поведінки забруднювачів у компонентах біосфери. Оскільки на даний час серед геохіміків і ґрунтознавців немає одностайності щодо термінології у царині визначення сполук важких металів у ґрунтах, потрібно розкрити семантичний зміст найвживаніших термінів у цій сфері.

Мета дослідження. Конкретизувати суть терміну «форма знаходження важких металів». Дослідити вміст форм важких металів у ґрунтах різного ступеню техногенного навантаження.

Об'єкт і методи дослідження. Об'єктом досліджень є ґрунтові відклади техногенно забруднених територій України. Форми забруднюючих елементів у ґрунтах визначали методом фракційного аналізу [1], модифікуючи їх для кожного окремого випадку. Вміст елементів у екстрагентах визначали атомно-абсорбційним

методом, валовий вміст елементів – за допомогою емісійного спектрального аналізу, а також атомно-абсорбційного методу з підготовкою проб за конкретною методикою [2].

Для цілей ґрунтознавства і хімії ґрунтів вивчення лише (загального) валового вмісту ВМ в ґрунтах є недостатнім. Подібні дослідження можуть відображати лише напрямки деяких процесів, наприклад, міграції (винесення чи накопичення речовини). Щоб робити обґрунтовані висновки про можливі механізми трансформації техногенних форм знаходження ВМ, які відрізняються як за рухомістю і біологічною доступністю, так і за механізмами із закріплення у ґрунті, необхідне їх більш детальне вивчення з розділенням на фракції.

На даний час, не дивлячись на накопичення величезної кількості даних, відсутні не тільки загальноприйняті методи розділення ґрунтових ВМ на фракції, але й немає єдиної думки відносно того, як слід називати результати цього розділення. У науковій літературі можна зустріти такі терміни, як «сполуки ВМ», «форми сполук ВМ», «форми знаходження ВМ», «фракції ВМ», без вказівки на те, чим один термін відрізняється від інших.

У літературних джерелах частіше за все використовують таке поняття, як: «форми сполук хімічних елементів у ґрунтах» [3, 4]. Це поняття широко використовується в геохімії (звідки воно й було запозичене ґрунтознавцями) в основному для характеристики родовищ металічних руд [5]. В ґрунтознавстві й агрохімії застосування поняття «форми сполук» має сенс, коли мова йде про хімічні елементи, які присутні в ґрунті у макрокількостях і здатні утворювати власні фази, які легко ідентифікувати (*C, P, Fe, Si, Al*). Але при використанні традиційних методів виділення з ґрунту іонів ВМ, слід визнати його не досить вдалим.

Строго кажучи, хімічні сполуки – «хімічно індивідуальна речовина, в якій атом одного чи декількох елементів пов’язані між собою тим чи іншим видом хімічного зв’язку. Вони, як правило, керуються законом сталості складу і кратних відношень [6]. Визначення має зміст, коли мова йде про природні родовища ВМ. Досліджувані хімічні елементи знаходяться там, як правило, або у складі власних мінералів, або у вигляді ізоморфних домішок в інших мінералах відомого складу.

Знаходження ВМ у ґрунтах докорінним чином відрізняється від знаходження ВМ у природних родовищах. Хоча ґрунти і успадковують вміст елементів від ґрунтоутворюючих порід, подальша їх доля суттєво змінюється. Відбувається перерозподіл ВМ між тими ґрунтовими компонентами, які мають більшу спорідненість до катіонів металів. При забрудненні ґрунту до успадкованих ВМ додаються елементи техногенного походження, які також втягуються в процес перерозподілу речовини. При цьому часто не можна точно визначити, який тип хімічного зв'язку забезпечує взаємодію іонів ВМ з ґрунтовими компонентами. Крім того, не можна вести мову ні про хімічну індивідуальність, ні про постійність складу утворених «сполук» типу ВМ – ґрунтовий компонент. Це пов'язано в першу чергу з тим, що основні ґрунтові компоненти, які впливають на поведінку ВМ у ґрунтах (органічна речовина, глинисті мінерали, оксиди та гідроксиди *Fe, Al, Mn, Si, Al*), часто самі мають непостійний склад, який змінюється в залежності від умов ґрунтоутворення.

До того ж, у ґрунті існує набір реакційних центрів, здатних поглинати іони ВМ з утворенням зв'язків різної міцності [7, 8, 9]. Іншими словами, існує енергетична неоднорідність ґрунтового поглинаючого комплексу (ГПК). Якщо неоднорідність являється безперервною і може бути описана функціональною залежністю, це може полегшити опис процесу поглинання іонів ґрунтом. Але, з іншого боку, енергетична неоднорідність ГПК заважає точному визначенню кількості іонів ВМ, зв'язаних з конкретними ґрунтовими компонентами.

На жаль традиційні аналітичні методи, що застосовуються у ґрунтознавстві, часто не мають достатньої селективності. Визначені за їх допомогою кількості «форм сполук ВМ» можуть сильно відрізнятися від їх істинного вмісту в ґрунті. Наприклад, для оцінки вмісту ВМ, зв'язаних з органічною речовиною, часто застосовують витяжки з ґрунтів з використанням розчину H_2O_2 за pH 2 [7]. Отримані результати можуть бути завищеними, оскільки даний розчин може впливати на мінеральні ґрунтові компоненти, переводячи в розчин додаткову кількість ВМ.

Дуже часто в ґрунтознавстві і агрохімії використовують методи, засновані на вилученні з ґрунту ВМ, які мають визначену

ступінь рухомості чи біологічної доступності. Найбільш характерним прикладом є визначення вмісту ВМ у витяжках з використанням буферного розчину CH_3COONH_4 з pH 4,8 (так звані рухомі форми сполук) [10]. В даному випадку важко сказати, які саме сполуки слугують джерелом вмісту ВМ у витяжках, оскільки даний екстрагент має достатньо сильну реакційну здатність по відношенню до більшості ґрунтових компонентів і здатен вивільняти з ґрунту іони ВМ, зв'язані з нею різними типами зв'язків.

Як правило, методи, що використовуються, не дозволяють ні чітко розділити, ні чітко ідентифікувати індивідуальні сполуки, які містять у своєму складі іони ВМ. Особливо це стосується сполук, які не розчиняються у екстрагентах повністю, а тільки віддають у розчин катіони ВМ у результаті іонного обміну, гідролізу та інших реакцій.

Широко поширені у практиці ґрунтознавства терміни «водорозчинні форми сполук ВМ», «рухомі сполуки ВМ» та інші «форми сполук ВМ» часто не відображають хімічної природи і форм зв'язку ВМ з ґрунтовими компонентами. Вважається [11], що використовувати термін «форми сполук» у контексті результатів екстрагування з ґрунту ВМ за допомогою різних екстрагентів потрібно обережно, оскільки питання про достеменний склад багатьох сполук ВМ у ґрунті залишається відкритим.

Слово «форма» в терміні «форми сполук» якраз підкреслює той факт, що мова йде не про індивідуальні хімічні сполуки, а про деяку їх множину, яка відрізняється від інших множин певними ознаками.

В якості синонімів терміну «форма сполук ВМ» часто використовуються такі терміни як «фракція ВМ» (методи, за допомогою яких проводять розділення ґрунтових компонентів ВМ, часто називають методами фракціонування ВМ) і «форма знаходження ВМ» (даний термін запозичений з геохімії).

Отже, з урахуванням існуючих методів вивчення сполук і специфічних особливостей знаходження ВМ у грунтах, формою сполук, формою знаходження важких металів у ґрунті в подальшому слід називати сукупність атомів чи іонів хімічних елементів, переведених із твердої фази у розчин за допомогою певного екстрагенту. Вони мають близьку ступінь рухомості у ґрунті, яка

залежить від застосовуваного екстрагенту, і/або зв'язані у ґрунті з визначеним типом реакційних центрів.

Дане визначення можна використовувати при обговоренні результатів вивчення вмісту ВМ практично в усіх застосовуваних на сьогоднішній день витяжках з ґрунтів [12, 13].

Вперше дослідження форм знаходження важких металів у ґрунтах техногенно забруднених та умовно чистих територій України було проведено працівниками ІГМР НАН України [14, 15, 16, 17]. Нами досліджувалися ґрунти техногенно забруднених територій України, які знаходяться в безпосередній близькості від промислових підприємств різного профілю, а також ґрунти газонів, дитячих майданчиків, садово-городніх ділянок. Зразки відбирали з глибини 0-20 см. Результатами проведених аналізів встановлено, що вміст рухомих форм важких металів у ґрунтах промислових зон вищий, ніж за межами зони (табл. 1.)

На територіях, які зазнають техногенного навантаження підприємств машинобудування і металообробки, вміст (%) рухомих форм *Zn* у ґрунті складає 23,2, *Cu* – 6,2; *Co* – 15,7; *Pb* – 24,2; *Ni* – 7,6. Основна кількість важких металів у цих ґрунтах зв'язана зі стійкими формами.

У ґрунтах промислових ділянок хімічних підприємств вміст рухомих форм елементів високий і становить, %: *Zn* – 37,5; *Cu* – 54,2; *Co* – 32,6; *Pb* – 30,4; Ni – 1,2, у менш забруднених ґрунтах на садово-городніх ділянках вміст має тенденцію до зниження. У ґрунтових відкладення, що перебувають у зоні впливу викидів вуглевидобувної промисловості, на частку рухомих форм припадає, %: *Zn* – 47,5; *Cu* – 34,5; *Co* – 29,7; *Pb* – 35,5; *Ni* – 7,3. На відстані 1,5 км від збагачувальної фабрики кількість рухомих форм знижується, а частка стійких форм зростає.

Найбільшого забруднення зазнають ґрунти у межах підприємств чорної і кольорової металургії. У них відмічено високу концентрацію важких металів, зв'язаних з фракцією легкообмінних іонів, і підвищений вміст водорозчинних форм. Ґрунти прилеглих територій відрізняються зменшенням вмісту рухомих форм важких металів.

Таблиця 1

Розподіл металів у ґрунтах за фракціями, в залежності від характеру промисловості

Елемент	Валовий вміст, мг/кг	Фракція (форма), %					
		I	II	III	IV	V	VI
Машинобудування і металообробка							
Zn	1500(80)	2,3(0,6)	10,7(2,3)	10,2(5,2)	4,8(2,3)	7,0(2,3)	64,98(87,3)
Cu	150(20)	0,14(-)	5,2(3,2)	4,0(1,2)	10,7(5,2)	8,2(3,2)	71,76(87,2)
Co	100(3,0)	0,7(-)	10,8(7,2)	2,2(0,16)	4,3(3,2)	7,2(-)	74,8(89,4)
Ni	85(20)	0,5(-)	2,3(1,3)	4,8(2,2)	12,3(7,0)	23,2(2,6)	56,9(86,8)
Pb	160(20)	3,2(-)	17,8(1,8)	3,2(1,0)	12,3(0,5)	6,2(2,3)	59,3(94,4)
Чорна і кольорова металургія							
Zn	1200(80)	10,2(1,2)	42,3(10,2)	7,2(7,8)	8,9(12,3)	3,2(2,3)	28,2(66,2)
Cu	1800(320)	5,2(0,2)	52,3(17,2)	3,2(2,3)	8,3(32,3)	7,8(4,2)	23,2(43,8)
Co	143,9(20)	2,3(0,16)	20,3(7,2)	4,2(3,2)	17,2(32,3)	14,5(12,3)	41,5(44,8)
Ni	120(63)	0,8(-)	2,3(1,2)	3,0(2,2)	41,5(34,1)	28,2(26,5)	24,2(36,0)
Pb	700(100)	3,5(0,2)	27,2(10,2)	8,2(3,0)	32,3(40,8)	7,2(15,2)	21,6(30,6)
Вуглевидобувна промисловість							
Zn	300(120)	2,5(-)	15,0(3,5)	30,2(17,2)	10,5(8,9)	12,3(17,8)	29,5(52,6)
Cu	200(150)	7,5(-)	12,5(3,8)	14,5(10,3)	20,3(7,3)	17,3(5,4)	27,9(73,2)
Co	100(30)	-	7,2(0,6)	22,5(12,3)	12,3(6,3)	7,5(25)	50,5(55,8)
Ni	45(28)	0,5(-)	2,3(2,5)	4,5(3,2)	40,3(9,5)	20,0(16,5)	32,4(68,3)
Pb	180(20)	-	20,3(3,2)	15,2(7,2)	7,8(4,5)	13,5(2,3)	43,2(82,8)
Хімічна промисловість							
Zn	150(60)	3,5(0,2)	13,5(3,2)	20,5(10,2)	7,8(2,3)	10,2(7,2)	44,5(76,9)
Cu	200(30)	4,5(0,16)	12,5(2,2)	37,2(12,3)	12,3(8,2)	5,4(7,2)	28,1(69,94)
Co	160(80)	7,5(0,2)	7,8(3,2)	17,3(10,2)	3,2(1,2)	10,2(8,2)	54,0(77,0)
Ni	120(30)	0,6(-)	1,2(0,8)	4,3(2,3)	19,8(24,7)	19,8(15,8)	54,3(51,4)
Pb	160(20)	1,3(0-	7,8(5,2)	21,3(7,8)	10,2(8,7)	17,2(13,3)	42,2(65,0)

Примітка: фракції: I – водорозчинна, II – легко обмінних іонів, III – розчинних у слабко кислому середовищі сполук, IV – органічної речовини; V – аморфних гідроксидів *Fe, Mn, Al,* VI – залишкова. У дужках – фонове значення.

Висновки. На підґрунті аналізу стану дослідження знаходження ВМ у ґрунтах техногенних зон конкретизовано поняття «форма важких металів», описано проблеми вивчення форм сполук важких металів у ґрунтах, наведено методи досліджень.

Встановлено, що найбільш забруднені важкими металами ґрунти промислових зон поблизу підприємств чорної і кольорової металургії. Менш забрудненими є ґрунти у зоні впливу підприємств хімічної і металообробної промисловості. У техногенно забруднених ґрунтах зростає вміст металів, які знаходяться в обмінній і легкорозчинній фракціях, значно зростає їх рухомість у

порівнянні з фоновою. Вміст рухомих форм важких металів може слугувати еколого-геохімічним критерієм визначення територій екологічного ризику.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Кузнецов В. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. / В. А. Кузнецов, Г. А. Шимко — Минск : Наука и техника, — 1990. — 65 с.
2. Тулупов П. Е. Использование кислотных вытяжек для округление валового содержания тяжелых металлов в почвах / П. Е. Тулупов, Н. И. Журавлева // Загрязнение почв и сопредельных сред токсикантами промышленного и сельскохозяйственного происхождения. — М. : Гидрометеоиздат, 1987. — С. 89—98.
3. Зонн С. В. Железо в почвах / С. В. Зонн. — М. : Наука, 1982. – – 206 с.
4. Зырин Н. Г. Микроэлементы (бор, марганец, цинк) в почвах западной Грузии / Н. Г. Зырин, Г. В. Мотузова, В. Д. Симонов, А. И. Обухов // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М. : Изд-во МГУ, 1979. — С. 3—159.
5. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. — М. : Изд-во АН СССР, 1957. — С. 135—136.
6. Химическая энциклопедия. М. : Советская энциклопедия, 1972. Т. 4, — 951 с.
7. Кокотов Ю. А. Равновесия и кинетика ионного обмела // Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник Л. — М., Химия, 1970 — 336 с.
8. Пинский Д. Л. Ионообменные процессы в почвах / Д. Л. Пинский. — Пущино: Институт почвоведения и фотосинтеза РАН, 1997. — 168 с.
9. Мамлеев В. Ш. Неоднородность сорбентов / В. Ш. Мамлеев, П. П. Золотарев, П. П. Гладышев. — Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1989. — 288 с.

10. Обухов А. И. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях / А. И. Обухов, И. О. Плеханова. — М. : Изд-во МГУ, 1991. — 184 с.
11. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д. В. Ладонин // Почвоведение. — 2002, № 6. — С. 682—692.
12. Ладонин Д. В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах / Д. В. Ладонин // Почвоведение. — 1995, № 10. — С. 1299—1305.
13. Ладонин Д. В. Взаемодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами / Д. В. Ладонин, С. Е. Марголина // Почвоведение. — 1997, № 7. — С. 806—811.
14. Жовинский Э. Я. Геохимия техногенных металлов в почвах Украины / Э. Я. Жовинский, И. В. Кураева – К., Наук. думка, 2002 — 215 с.
15. Кураєва І. В. Еколого-гідрогеохімічні дослідження природних вод Київського мегаполісу / І. В. Кураєва, А. І Самчук, В. О. Стадник, Б. О. Батієвський — К., ІГМР, 2008 — 108 с.
16. Яковенко О. В. Форми знаходження та міграції кадмію в ґрунтах та ґрунтових розчинах техногенно забруднених територій на прикладі Побузького феронікелевого комбінату / О. В. Яковенко, І. В. Кураєва, В. Ф. Філатов, Н. О. Д'яченко, Н. О. Дуброва // Зб. наук. праць УкрНДМІ НАН України, Д. — 2011, — С. 416—428.
17. Еколого-геохімічні дослідження об’єктів довкілля України / За ред. Е. Я.Жовинського, І. В.Кураєвої, — К. : «Альфа-реклама», 2012. — 156 с.