

УДК 550.4

Ю.Ю. Войтюк¹, І.В. Кураєва¹, А.І. Самчук¹, В.Й. Манічев²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: Voytyuk_Yuliya@mail.ru

² Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34а

ВПЛИВ ДІЯЛЬНОСТІ ПІДПРИЄМСТВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ НА ВМІСТ І ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Вивчено розподіл і форми знаходження важких металів у ґрунтах і компонентах навколишнього середовища поблизу комбінатів чорної металургії м. Маріуполь. Встановлено, що багаторічна діяльність комбінатів (МК "Азовсталь" — 78 рр., "ММК ім. Ілліча" — 114 рр.) призвела до забруднення ґрунтів, рослинності, донних відкладів важкими металами. Валовий вміст важких металів у ґрунтах і донних відкладах поблизу підприємств чорної металургії вищий від фонових значень. Вивчено форми знаходження важких металів у забруднених і фонових ґрунтах поблизу МК "Азовсталь" та "ММК ім. Ілліча". Відмічено високу концентрацію важких металів у рухомій формі, характерну для забруднених ґрунтів. Встановлено закономірності біологічного поглинання важких металів трав'янистою рослинністю з твердої фази ґрунту. Виконано еколого-геохімічне картування і встановлено просторову структуру забруднення. Рівень забруднення ґрунтів поблизу МК "Азовсталь" оцінено як середній, "ММК ім. Ілліча" — як високий. Дослідження показали, що компоненти доквілля, де відбувається депонування поллютантів, підлягають значному техногенному тиску.

Вступ. Забруднення доквілля важкими металами, що є наслідком діяльності підприємств чорної металургії, почало цікавити науковців з часів заснування перших потужних металургійних підприємств [12]. Однак найбільш переконливо задокументовано дослідження впливу металургійного заводу у м. Садбері (Онтаріо, Канада), де серйозно постраждала від діоксиду сірки та інших викидів площа близько 500 км². Вплив промислових підприємств на геохімічні середовища і форми знаходження важких металів у ґрунтах вивчали М.А. Глазовська [3], В.А. Кузнецов [6], К.І. Лукашев [7], Ю.Є. Саєт [9], Г.А. Гармаш [2] та ін. Геохімії важких металів у ґрунтах присвячені роботи українських вчених — Б.Ф. Міцкевича [8], Е.Я. Жовинського, І.В. Кураєвої [5], А.І. Самчука, Г.М. Бондаренка, В.В. Доліна [10].

Одне з перших місць в Україні за об'ємами викидів шкідливих речовин промисловими підприємствами належить м. Маріуполь. Маріуполь розташований на півдні Донецької обл., поблизу гирла р. Кальміус, на узбережжі Азовського моря. Рельєф рівнинний, слабовхвилястий, до моря територія обривається крутим уступом, вздовж моря — вузька смуга піщаного пляжу. Місцевий клімат помірно-континентальний. Напрямок вітру взимку переважно східний, влітку — північний.

Ландшафти зазнають інтенсивного антропогенного навантаження, що зумовлене, передовсім, впливом промислових підприємств м. Маріуполь. У повітряних викидах фіксуються значні концентрації азотної, сірчаної та соляної кислот, у ґрунтах зафіксовано багато найбільш токсичних елементів (ртуті, свинцю, кадмію, фтору, цинку, хрому, арсену, фосфору та ін.). Забруднювачами доквілля тут є два комбінати чорної металургії — "ММК ім. Іллі-

ча" та МК "Азовсталь". Комбінат "Азовсталь" був побудований у 1933 р. поблизу гирла р. Кальміус, фактично на узбережжі Азовського моря, без урахування переважного напрямку вітру. Отже, значна частина викидів комбінату припадає на найбільш густонаселені райони міста. Значного навантаження на довкілля завдає "ММК ім. Ілліча", побудований у 1897 р., особливо його аглофабрика і доменний цех.

До 1990 р. металургійні підприємства міста виплавляли 13 млн т сталі на рік (10 % від загального виробництва в СРСР). Викиди в атмосферу від усіх підприємств міста досягали 610 тис. т на рік. До 1996 р. у зв'язку з економічною кризою обсяг виробництва знизився, а викиди в атмосферу склали 340 тис. т на рік. У 1997 р. почалось деяке зростання металургійного виробництва, обсяг викидів у атмосферу, відповідно, зріс до 350,3 тис. т.

Мета роботи — визначення розподілу вмісту та форм знаходження важких металів у компонентах геологічного середовища поблизу підприємств чорної металургії.

Об'єкти досліджень — компоненти середовища: ґрунти, рослинність, донні відклади, що знаходяться на території, прилеглої до комбінатів чорної металургії м. Маріуполь. З метою визначення обсягу повітряного переносу поллютантів від промислових джерел проведено дослідження проб пилу, який є основним джерелом надходження важких металів у ґрунти та інші природні об'єкти.

Методи та методика досліджень. Для визначення валового вмісту важких металів за методикою, розробленою Ю.Є. Саєтом [9], відібрано зразки ґрунту. З тої ж ділянки, що і проба ґрунту, зібрано рослинність. Підготовку проб ґрунту до аналізу проведено відповідно до вимог ГОСТ 17.4.4.02-84. Відбір проб донних відкладів водних об'єктів — відповідно до ГОСТ 17.1.5.01-80. Для визначення вмісту важких металів у зразках використано фізико-хімічні та хімічні методи дослідження: атомно-абсорбційний та спектральний. Для дослідження форм знаходження важких металів у ґрунтах — метод постадійних витяжок, розроблений В.А. Кузнецовим [6] і доповнений А.І. Самчуком та ін. [10]. Дослідження ґрунтів і рослинності за біогеохімічними показниками проводили за методиками, розробленими Ю.Є. Саєтом [9] і І.А. Авессаломовою [1].

Результати та обговорення. У ґрунтовому покриві переважають чорноземи звичайні на суглинках, середня потужність яких складає 70—80 см, рН — 7,0. Вміст гумусу в незабруднених ґрунтах становить 2,0—4,5 %. Суглинки мають яскраво-буре забарвлення, потужність їх досягає 2 м.

Ґрунти міських ландшафтів є антропогенним утворенням. У мінеральному складі цих ґрунтів переважають кварц, польовий шпат, уламки порід (кристалічних і осадових), мінерали групи слюд, серед яких часто спостерігається біотит. Глинисті мінерали представлені переважно каолінітом та гідрослюдою. У ґрунтових відкладах (глибина відбору проб 0—5 см) поблизу промислової зони комбінатів спостерігається значний вміст уламків шлаків і зольних сферичних утворень, що є частиною аерозольних викидів.

Важливим елементом обробки літогеохімічної інформації у ході виконання еколого-геохімічних досліджень є достовірне визначення фонових концентрацій важких металів у ґрунтах і донних відкладах. Еталонний фоновий вміст визначений в результаті опробування ділянок, значно віддалених від джерел забруднення, таких, що практично не підлягають антропогенному впливу. Таку ділянку ми обрали в районі с. Стародубовка Першотравневого р-ну, поблизу границі з Запорізькою обл. У цьому районі ґрунти і ландшафтно-геохімічні умови є такими, як і природні умови на території м. Маріуполь.

Значення валового вмісту важких металів у ґрунтах поблизу підприємств чорної металургії та фонові значення наведено у табл. 1.

Встановлено такі максимальні значення коефіцієнтів концентрації важких металів відносно фонового вмісту у ґрунтах: поблизу МК "Азовсталь" — Sn — 40, Pb — 22, Mo — 15, Cu — 12, Cd і V — 10, Zn — 7; "ММК ім. Ілліча" — Zn — 25, Cd — 20, V — 17, Cr і Cu — 12, Sn — 10 [9].

Пріоритетний ряд важких металів, за даними спектрального аналізу, для обох комбінатів виглядає так: Pb > Zn > Cd > V > Sn.

Сумарний показник забруднення ґрунтів поблизу МК "Азовсталь" становить 31, "ММК ім. Ілліча" — 39. Оцінка стану ґрунту за сумарним показником забруднення дозволила охарактеризувати цей рівень для МК "Азовсталь" як середній (помірно небезпечний), а для "ММК ім. Ілліча" як високий (небезпечний).

Дослідження розподілу форм знаходження важких металів у ґрунтах дозволяє оцінити їх міграційну здатність і роль компонентів ґрунту у сорбції чи міграції важких металів у ґрунтах. У процесі забруднення ґрунтів важкими металами змінюється не тільки валовий вміст, але і рухомість, фракційний склад важких металів у ґрунтах (табл. 2).

У ґрунтах відмічено високу концентрацію важких металів, пов'язану з фракцією легкообмінних іонів, і підвищений вміст водорозчинних форм по відношенню до фонових ділянок. У забруднених ґрунтах збільшується вміст важких металів у фракції сполук, пов'язаних з органічною речовиною. Метали міцно утримуються в ґрунтах унаслідок слабкої та нейтральної реакції середовища і достатньо високого вмісту органічної речовини в поверхневих горизонтах ґрунтів, яка слугує фізико-хімічною пасткою для важких металів. У ґрунтах поблизу підприємств чорної

металургії кількість важких металів у рухомих формах (фракції I—III) зростає, отже, частка важких металів, що за природних умов переходять у розчин, збільшується. Значна частина металів пов'язана з оксидами та гідроксидами заліза, більша частина — з аморфними сполуками заліза. На сполуки Cu, Ni, Co в цій фракції припадає 10,9, 20,8 і 19,8 % відповідно. Ймовірно, це пов'язано з розвитком відновлювальних процесів і оглеєння в перезволожених ґрунтах, які призводять до збільшення частки аморфних сполук і відновлення Fe³⁺ до Fe²⁺. Сполуки двовалентного заліза більш рухливі, вони розчиняються за вищих значень рН, а разом з ними звільняються сполуки інших важких металів, співосаджених з оксидами заліза. Ці фактори спричиняють збільшення рухомості важких металів за надлишкової вологості ґрунтів. У ґрунтах фонові ділянки значна частина важких металів утримується у стійкій фракції, для забруднених ґрунтів ця величина зменшується [11].

Таблиця 1. Валовий вміст та стандартне відхилення значень вмісту важких металів у ґрунтах біля комбінатів чорної металургії, мг/кг

Table 1. Bulk content and standard deviation from content values of heavy metals in the soils near ferrous metallurgy plants, mg/kg

| Елемент | МК "Азовсталь" | | "ММК ім. Ілліча" | | Фонові значення для ґрунту |
|---------|-----------------------|----------|------------------------|----------|----------------------------|
| | $\frac{Med}{Min-Max}$ | σ | $\frac{Med}{Min-Max}$ | σ | |
| Ni | $\frac{62}{30-150}$ | 30 | $\frac{52}{30-100}$ | 19 | 32 |
| Co | $\frac{6}{5-8}$ | 1 | $\frac{5}{4-8}$ | 1 | 5 |
| V | $\frac{93}{40-200}$ | 49 | $\frac{119}{60-350}$ | 79 | 20 |
| Cr | $\frac{85}{30-200}$ | 42 | $\frac{326}{80-1000}$ | 324 | 80 |
| Mo | $\frac{7}{1-30}$ | 11 | $\frac{4}{1-10}$ | 3 | 2 |
| Cu | $\frac{95}{30-300}$ | 84 | $\frac{75}{40-300}$ | 59 | 25 |
| Pb | $\frac{141}{40-400}$ | 113 | $\frac{129}{50-300}$ | 84 | 18 |
| Zn | $\frac{403}{100-600}$ | 166 | $\frac{574}{100-2000}$ | 399 | 78 |
| Cd | $\frac{6}{0-10}$ | 5 | $\frac{13}{10-20}$ | 5 | 0 |
| Sn | $\frac{10}{3-80}$ | 20 | $\frac{6}{3-20}$ | 4 | 2 |

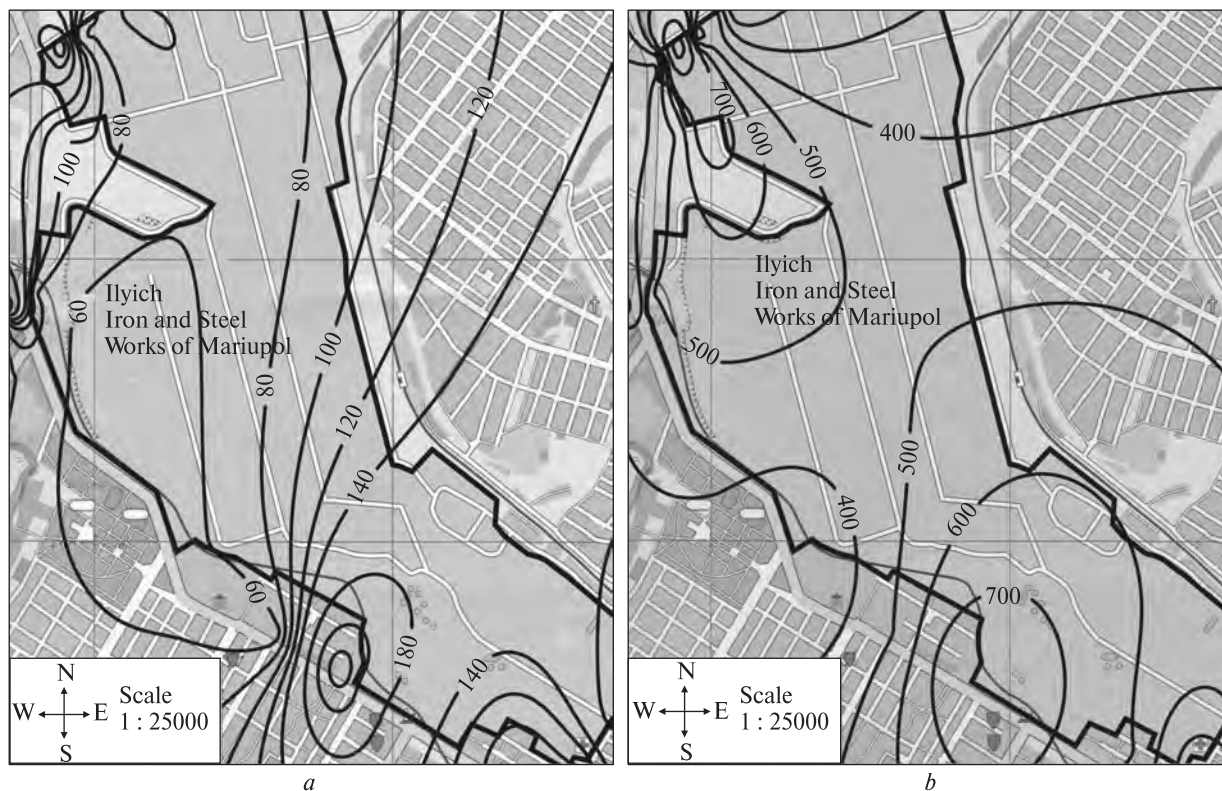
Таблиця 2. Форми знаходження важких металів у ґрунтах, % від валового вмісту

Table 2. Forms of heavy metals content in the soils, % from bulk content

| Елемент | Фракція | | | | | |
|---------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI |
| Ni | $\frac{1,2}{0,5}$ | $\frac{2,5}{1,8}$ | $\frac{2,8}{2,1}$ | $\frac{40,9}{33,8}$ | $\frac{20,8}{26,4}$ | $\frac{31,8}{35,4}$ |
| Co | $\frac{1,9}{0,2}$ | $\frac{19,2}{7,7}$ | $\frac{5,1}{2,9}$ | $\frac{33,4}{16,2}$ | $\frac{19,8}{13,5}$ | $\frac{20,6}{59,5}$ |
| Cu | $\frac{5,2}{0,3}$ | $\frac{35,9}{18,2}$ | $\frac{4,2}{1,9}$ | $\frac{30,6}{3,4}$ | $\frac{10,9}{5,1}$ | $\frac{13,2}{71,1}$ |
| Pb | $\frac{2,9}{0,2}$ | $\frac{28,4}{11,3}$ | $\frac{8,5}{2,8}$ | $\frac{40,9}{32,6}$ | $\frac{8,9}{16,3}$ | $\frac{10,4}{36,8}$ |
| Zn | $\frac{10,4}{1,5}$ | $\frac{42,5}{10,4}$ | $\frac{6,7}{7,6}$ | $\frac{11,9}{9,2}$ | $\frac{3,4}{2,1}$ | $\frac{25,1}{69,2}$ |

Примітка. Фракції: I — водорозчинна, II — легкообмінних іонів, III — розчинних у слабокислому середовищі сполук, IV — органічної речовини, V — аморфних гідроксидів Fe, Mn, Al; VI — стійка. Значення у чисельнику для забруднених територій, у знаменнику — для фонових.

Note. Fractions: I — water-soluble, II — of easily exchangeable ions, III — soluble in faintly acid medium of compounds, IV — of organic substance, V — of amorphous hydroxides Fe, Mn, Al, VI — stable. The numerator contains values for polluted territories, the denominator contains values for background ones.



Розподіл Pb і Zn в ґрунтовому покриві території "ММК ім. Ілліча", мг/кг: *a* — розподіл Pb, *b* — розподіл Zn
 Distribution of Pb and Zn in "Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol" territory soil-covering, mg/kg: *a* — distribution of Pb, *b* — distribution of Zn

Найінтенсивніші техногенні аномалії вмісту в ґрунтах Pb і Zn характерні для північно-західної частини "ММК ім. Ілліча", відповідно, до місцевої рози вітрів. Відмічається також підвищений рівень забруднення північної частини території комбінату. Це забруднення може бути пов'язано з викидами комбінату "Азовсталь", який знаходиться північніше від "ММК ім. Ілліча". Вміст у ґрунтах цих важких металів (Pb і Zn) показано на моноелементних картах, побудованих з використанням сучасних ГІС-технологій у програмі *MapInfo 9* (рисунок).

Проведено геохімічне дослідження трав'янистої рослинності *Elytrigia repens*. Аналіз коефіцієнтів біологічного переходу дозволив виявити деякі закономірності біологічного поглинання важких металів цією рослинністю з твердої фази ґрунту (табл. 3).

Найбільш інтенсивно досліджена рослинність поглинає Mo, Cu і Sn, менш інтенсивно — Ni, Co, Pb, і Zn, слабо — Cr і V. Коефіцієнт біогеохімічної активності виду, що характеризує інтенсивність поглинання елементів рослинами, в середньому становить 9,15 [1].

Багато важких металів депонують донні відклади, тому вони є важливим джерелом інформації щодо забруднення довкілля, у тому числі поверхневих вод. Донні відклади р. Кальміус представлені переважно кварцом, гематитом, кальцитом, магнетитом, морські донні відклади — кварцом, кальцитом, польовим шпатом, гематитом, каолінітом, слюдою. Досліджено вміст важких металів у донних відкладах р. Кальміус і Азовського моря, що зазнають впливу підприємств чорної металургії. Фоновими обрані донні відклади р. Картиш і Азовського моря, відібрані в Першотравневому р-ні (табл. 4).

Згідно з результатами спектрального аналізу, вміст свинцю перевищує фонові значення в 20 разів для морських донних відкладів і в 3–6 разів для річкових донних відкладів (табл. 4). Валовий вміст цинку в морських донних відкладах вищий від фонового у 8–10 разів, а в донних відкладах р. Кальміус поблизу МК "Азовсталь" досягає 2000 мг/кг. Це у 28 разів перевищує фонове значення і вказує на техногенний характер забруднення, пов'язаний з роботою комбінатів. Максимальний

вміст Ni, Cr, Mo, Cu відмічений у донних відкладах р. Кальміус поблизу МК "Азовсталь" — вище фонового в 10 разів, V і Co — у 5 разів. Морські донні відклади мають концентрації Co, Mo, V вищі від фонових у 15, 13 і 10 разів відповідно. Така значна концентрація важких металів пояснюється тим, що район пойми р. Кальміус і акваторія Азовського моря акумулюють техногенне забруднення, спричинене викидами і скидами промислових підприємств.

Загальновідомо, що основна кількість важких металів (більше 95 %) від підприємств чорної металургії потрапляє до атмосфери у вигляді техногенного пилу [2 та ін.]. Тому ми дослідили зразки пилу, відібравши його, відповідно, до основного напрямку вітру, і встановили такі середні концентрації важких металів, мг/кг: Zn — 10000, Cr — 2000, Pb — 2000, Cu — 1000, V — 400, Ni — 100, Cd — 20, Co — 5. Одержані дані вказують на техногенний фактор надходження важких металів у ґрунти.

Висновки. У результаті еколого-геохімічного дослідження отримано дані щодо розподілу важких металів у ґрунтах і донних відкладах у зоні впливу підприємств чорної металургії. Встановлено такі максимальні значення коефіцієнтів концентрації важких металів відносно фонового вмісту у ґрунтах: для зони впливу МК "Азовсталь" — Sn — 40, Pb — 22, Mo — 15, Cu — 12, Cd і V — 10, Zn — 7; для "ММК ім. Ілліча" — Zn — 25, Cd — 20, V — 17, Pb — 17, Cr і Cu — 12. Пріоритетний ряд важких металів, за результатами спектрального аналізу, для двох комбінатів виглядає

Таблиця 3. Валовий вміст важких металів у золі *Elytrigia repens* поблизу комбінатів чорної металургії, мг/кг

Table 3. Bulk content of heavy metals in *Elytrigia repens* ashes near ferrous metallurgy plants, mg/kg

| Елемент | МК "Азовсталь" | | | "ММК ім. Ілліча" | | |
|--------------|-----------------------|----------|------|-----------------------|----------|------|
| | $\frac{Med}{Min-Max}$ | σ | КБП | $\frac{Med}{Min-Max}$ | σ | КБП |
| Ni | $\frac{24}{10-100}$ | 25 | 0,38 | $\frac{50}{100-150}$ | 36 | 0,96 |
| Co | $\frac{3}{1-6}$ | 1 | 0,50 | $\frac{4}{2-8}$ | 1 | 0,80 |
| V | $\frac{6}{5-10}$ | 1 | 0,06 | $\frac{8}{4-20}$ | 4 | 0,07 |
| Cr | $\frac{12}{5-30}$ | 7 | 0,14 | $\frac{17}{5-80}$ | 21 | 0,05 |
| Mo | $\frac{22}{6-40}$ | 11 | 3,14 | $\frac{14}{4-40}$ | 10 | 3,50 |
| Cu | $\frac{250}{200-350}$ | 56 | 2,63 | $\frac{149}{50-300}$ | 83 | 1,98 |
| Pb | $\frac{61}{10-300}$ | 81 | 0,43 | $\frac{51}{3-300}$ | 70 | 0,39 |
| Zn | $\frac{156}{60-450}$ | 114 | 0,38 | $\frac{190}{60-450}$ | 104 | 0,33 |
| Cd | $\frac{2}{0-10}$ | 4 | 0,33 | — | — | — |
| Sn | $\frac{9}{3-20}$ | 4 | 0,90 | $\frac{6}{3-20}$ | 4 | 1,33 |
| БХА | | 8,89 | | | 9,41 | |
| Зольність, % | | 13,49 | | | 14,00 | |

П р и м і т к а. КБП — коефіцієнт біологічного поглинання; БХА — коефіцієнт біогеохімічної активності виду.

N o t e. КБП — coefficient of biological absorption; БХА — coefficient of biogeochemical activity of species.

Таблиця 4. Валовий вміст важких металів у донних відкладах, мг/кг

Table 4. Bulk content of heavy metals in bottom deposits, mg/kg

| Номер проби | Місце відбору проб | Ni | Co | V | Cr | Mo | Cu | Pb | Zn | Sn |
|-------------|---|-----|----|-----|------|-----|-----|-----|------|----|
| 1 | Азовське море, східна частина МК "Азовсталь" | 50 | 4 | 200 | 200 | 20 | 100 | 300 | 400 | 10 |
| 2 | Азовське море, поблизу заплави р. Кальміус | 70 | 30 | 70 | 700 | 3 | 70 | 300 | 500 | 10 |
| | Фонові значення для морських донних відкладів | 20 | 2 | 20 | 200 | 1,5 | 15 | 15 | 50 | 2 |
| 3 | Правий берег р. Кальміус, біля "ММК ім. Ілліча" | 50 | 15 | 70 | 200 | 20 | 30 | 50 | 150 | 50 |
| 4 | Лівий берег р. Кальміус, біля МК "Азовсталь" | 200 | 5 | 250 | 1000 | 10 | 200 | 100 | 2000 | 40 |
| | Фонові значення для річкових донних відкладів | 20 | 3 | 50 | 100 | 1 | 20 | 15 | 70 | 3 |

так: Pb > Zn > Cd > V > Sn. Сумарний показник забруднення для зони впливу МК "Азовсталь" становить 31, для "ММК ім. Ілліча" — 39. Рівень забруднення ґрунтів поблизу комбінату МК "Азовсталь" оцінено як середній, "ММК ім. Ілліча" — як високий.

Відмічено високу концентрацію важких металів у рухомій формі, характерну для ґрунтів, що зазнають впливу комбінатів чорної металургії. У цих ґрунтах значна частка важких металів пов'язана з аморфними сполуками заліза, що створює передумови для сезонної міграції важких металів у водні об'єкти внаслідок розвитку відновлювальних процесів в умовах надлишкового зволоження ґрунтів.

Визначені техногенні аномалії вмісту важких металів у ґрунтах характерні для північно-західної частини міста, що відповідає розі вітрів.

Встановлено, що вміст свинцю перевищує фонові значення у 20 разів для морських донних відкладів і в 3—6 разів для річкових донних відкладів. Валовий вміст цинку в морських донних відкладах вищий від фоновому у 8—10 разів, а в донних відкладах р. Кальміус біля МК "Азовсталь" досягає 2000 мг/кг, тобто в 28 разів перевищує фонове значення. Це вказує на техногенний характер забруднення, пов'язаного з роботою комбінатів. Максимальні концентрації Ni, Cr, Mo, Cu, зафіксовані в донних відкладах р. Кальміус поблизу МК "Азовсталь", перевищують фонові значення в 10 разів, концентрації V і Co — в 5 разів.

Встановлено коефіцієнти біологічного переходу, що дозволило виявити деякі закономірності біологічного поглинання важких металів трав'янистими рослинами (*Elytrigia repens*) з твердої фази ґрунту. Найбільш інтенсивно відбувається поглинання Mo, Cu і Sn.

У наш час м. Маріуполь зазнає значного антропогенного тиску, про що свідчить вміст важких металів у пилу, мг/кг: Zn — 10000, Cr — 2000, Pb — 2000, Cu — 1000, V — 400, Ni — 100, Cd — 20, Co — 5. Для зниження навантаження на ґрунти та інші компоненти геологічного середовища досліджуваної території необхідно зменшити вміст поліутантів у викидах підприємств.

1. Авессаломова И.А. Геохимические показатели при изучении ландшафтов : учеб.-метод. пособие. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 108 с.
2. Гармаш Г.А. Накопление тяжелых металлов в почвах и растениях вокруг металлургических предпри-

ятий : Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Новосибирск, 1985. — 16 с.

3. Глазковская М.А. Теория природных и техногенных ландшафтов СССР. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. — 327 с.
4. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М. : Высш. шк., 1998. — 413 с.
5. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. — Киев : Наук. думка, 2002. — 213 с.
6. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. — Минск : Наука и техника, 1990. — 65 с.
7. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимия ландшафтов. — Минск : Вышэйш. шк., 1972. — 358 с.
8. Мицкевич Б.Ф. Геохимические ландшафты Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1971. — 174 с.
9. Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. — М. : Недра, 1990. — 325 с.
10. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. и др. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 48—59.
11. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В. и др. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании "Норильский Никель" // Почвоведение. — 2008. — № 6. — С. 737—750.
12. Freedman B., Hutchinson T.C. Sources of metal and elemental contamination of terrestrial environments // Effect of Heavy Metal Pollution on Plants. Vol. 2 / Ed. N.W. Lepp. — London : Appl. Sci., 1981.
13. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in Soils and Plants. — 3 ed. — CRC Press, 2001. — 412 p.

Надійшла 20.06.2011

Ю.Ю. Войтюк, І.В. Кураєва,
А.І. Самчук, В.І. Манічев

ВЛИЯНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ НА СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Изучено распределение и формы нахождения тяжелых металлов в почвах и компонентах окружающей среды вблизи комбинатов черной металлургии г. Мариуполь. Установлено, что многолетняя деятельность комбинатов (МК "Азовсталь" — 78 лет, "ММК им. Ильича" — 114 лет) привела к загрязнению почв, растительности, донных отложений тяжелыми металлами. Валовое содержание тяжелых металлов в почве и донных отложениях вблизи предприятий черной металлургии превышает фоновые значения. Изучены формы нахождения тяжелых металлов в загрязненных и фоновых почвах. Отмечена высокая концентрация тяжелых металлов в подвижной форме, характерная для загрязненных почв. Установлены закономерности биологического поглощения тяжелых металлов травянистой растительностью из твердой фазы почв.

Уровень загрязнения зоны влияния МК "Азовсталь" оценен как средний, а "ММК им. Ильича" — как высокий. Выполнено эколого-геохимическое картирование и установлена пространственная структура загрязнения. Исследования показали, что депонирующие среды подвергаются значительному техногенному давлению.

*Yu. Yu. Voytiuk, I.V. Kuraeva,
A.I. Samchuk, V.I. Manichev*

THE INFLUENCE OF FERROUS METALLURGY PLANTS ACTIVITY ON THE CONTENT AND FORM OF HEAVY METALS IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

We have studied distribution and forms of heavy metals content in environmental components near ferrous metallurgy plants of Mariupol city. It has been stated that a long-term activity of the plants ("Azovstal Iron and Steel Works" — 78 years, "Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol" — 114 years) resulted in soils, plants and bottom deposits pollution with heavy metals. A bulk content of heavy metals in the soils and bottom deposits near ferrous metallurgy plants exceeds the background values. The following peak values for heavy metals concentration factor concerning their background content in the soils have been stated: "Azovstal Iron and Steel Works": Sn — 40, Pb — 22, Mo — 15, Cu — 12, Cd and V — 10, Zn — 7; "Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol": Zn — 25, Cd — 20, V — 17, Pb — 17, Cr and Cu — 12. Using data obtained from spectral analysis for both plants, the priority grade for heavy metals appears to be as follows: Pb > Zn > Cd > V > Sn. Cumulative rate of pollution for "Azovstal

Iron and Steel Works" is 31, for "Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol" — 39. The level of soil pollution near "Azovstal Iron and Steel Works" is estimated as the average; near "Ilyich Iron and Steel Works of Mariupol" — high. We have completed ecological-geochemical mapping and stated spatial pattern of pollution.

We have studied heavy metals content in polluted and background soils and noticed a high concentration of heavy metals in a moving form, which is typical of polluted grounds. In the grounds near ferrous metallurgy plants the content of heavy metals in fractions connected with organic substances is increasing.

It has been stated that lead content exceeds background values 20 times for sea bottom deposits and 3—6 times for river bottom deposits. Gross content of zinc in sea bottom deposits exceeds the background one 8—10 times, and in bottom deposits of the Calmius river, near "Azovstal Iron and Steel Works" plant, it reaches 2000 mg/kg, which exceeds the background value 28 times and indicates anthropogenic character of pollution connected with activity of the plants. The highest concentrations of Ni, Cr, Mo, Cu were stated in bottom deposits of the Calmius river, near "Azovstal Iron and Steel Works" plant; they exceed background values 10 times, concentrations of V and Co exceed background values 5 times.

We have stated regular occurrences in biological absorption of heavy metals by plants *Elytrigia repens* from the solid phase of the soil. The most intensively absorbed elements are Mo, Cu and Sn; Ni, Co, Pb and Zn are absorbed less intensively; Cr and V are absorbed poorly.

The studies of anthropogenic dust selected from the prevailing wind direction have shown that depositing media are subject to significant anthropogenic pressure.