

Формы нахождения тяжелых металлов в почвах техногенно загрязненных территорий на примере Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов

Самчук А. И.¹, Маничев В. И.², Кураева И. В.¹, Высотенко О. А.²,

Островская Г. П.¹, Петриченко А. В.¹, Билык В. Ж.¹

¹Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев

²Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев

Изучение фракционного состава техногенно загрязненных почв показало, что большая часть тяжелых металлов аккумулируется в аморфных гидроксидах, а также в компонентах труднорастворимой фракции.

Введение. Закономерности миграции тяжелых металлов (ТМ) в почвах, поступление их в трофическую цепь определяется не только их концентрацией, но и формами нахождения (ФН). Поэтому определение ФН ТМ в почвах является очень актуальной и важной частью эколого-геохимических исследований.

Традиционно применяются методы анализа ФН элементов, связанных с различными почвенными фазами [1, 3, 4, 6, 7]. Используются реагенты, обладающие разной экстрагирующей силой [5]. Их можно разделить на три группы: неорганические, органические, сочетание органических и неорганических соединений. К числу наиболее распространенных экстрагентов следует отнести ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8. Кроме того, используются, в том числе и нами 1н HNO₃; 0,02 М ЭДТА – CH₃COONH₄; 0,0054 М ДТПА + 0,01М CaCl₂ + 0,1 М ТЕА с pH 7,3, различные по извлекающей способности. Наиболее сильные (1 н HCl, 1 н HNO₃), кроме так называемых подвижных форм, извлекают также часть металлов, находящихся в труднорастворимых формах. Наиболее доступна растениям обменная форма.

Цель этой работы – изучение ФН ТМ в почвах территорий Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов.

Объекты и методы исследований. На участках, находящихся в непосредственной близости к Артемовскому комбинату цветных металлов и Днепропетровскому металлургическому комбинату изучены черноземные почвы, принадлежащие к типам чернозем обыкновенный и чернозем южный.

Участки исследования находятся в степной зоне Украины, с развитыми черноземными почвами, фоновые значения ТМ в которых определяются минеральным веществом составом подстилающих пород. Однако почвы признаны в значительной мере урбанизи-

рованы, поскольку частично привнесены в городские ландшафты и находятся под техногенным воздействием самых разнообразных источников загрязнения.

Поступление загрязняющих веществ в окружающую среду происходит в виде аэрозолей и пылеватых частиц различной размерности, объем которых наиболее высок в черной металлургии и составляет тысячи тонн ежегодного выброса в атмосферу.

Артемовский завод работает на переплаве лома цветных металлов, загрязняя окружающую среду свинцом (до 800 мг/кг в почве), медью (до 1000), цинком (до 500). Днепропетровский металлургический комбинат выбрасывает в воздух аэрозолей и пылеватых частиц 134,6 тысяч тонн в год, что составляет 60 % выбросов города.

Пробы почв отобраны по вертикальным разрезам до глубины 40 и 80 см, с интервалом 5 см. Основное внимание уделено верхнему слою почвенного разреза (от 0 до 5 см), как наиболее информативному при изучении степени техногенного загрязнения.

На участках, прилегающих к Артемовскому комбинату цветных металлов почвенные разрезы изучены по периметру его территории и по профилю в восточном направлении на удалении до 500 м.

На территории Днепропетровского металлургического комбината отбор проб проводили у производственных корпусов и прилегающего жилого массива.

Пробы отбирали методом конверта. В табл. 1 приведены физико-химические свойства образцов почв, использованных для изучения фракционного состава ТМ. Определение общего содержания ТМ проводилось по методикам П. Е. Тулупова и Н. И. Журавлевой [8].

Определение ФН ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с пламенной атомизацией проб на приборе КАС-115. Общие физиче-

Таблица 1.

Физико-химические свойства образцов черноземов

Техногеннозагрязненные почвы	Гумус, %	рН солевой	Ил, %	Обменные катионы, мг*экв/100 г					
				H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ E
Артемовский комбинат цветных металлов	4,3	6,9	34,15	7,3	2,4	1,1	0,1	1,1	12
Днепропетровский металлургический комбинат	4,6	7,2	36,7	7,2	2,3	1,2	0,1	1	11,8

Таблица 2.

Схема разделения форм тяжелых металлов

Последовательность экстракции	Название формы	Экстрагент, условия экстракции
1	Водорастворимая	Вода бидистиллированная
2	Обменная	1 М MgCl ₂
3	Связанная с карбонатами	1 М CH ₃ COONa
4	Связанная с оксидами Mn, Fe	0,04 М NH ₂ OH·HCl+25%CH ₃ COOH (95°C)
5	Связанная с орг. веществом	HNO ₃ +H ₂ O ₂ (90°C)
6	Труднорастворимая	HF+HClO ₄ (3:1)

ские и химические свойства почв определяли с использованием общепринятых методик [2].

Для выявления роли различных компонентов почвы в связывании ТМ был использован метод стадийного растворения или вытяжек [4, 9], в котором разделение проводили по схеме, представленной в табл. 2.

Результаты и обсуждение. Водорастворимая форма – извлекаемые водой соединения ТМ.

Обменная – представлена прочно адсорбированными формами ТМ, связанными с гидроксидами железа, марганца, алюминия, кремния, органическим веществом, глинистыми минералами.

Связанная с карбонатами форма объединяет сорбированные ими ТМ и изоморфные примеси.

Сорбированная на аморфных гидроксидах – совокупность форм металлов, образующих поверхностные комплексы, которые переходят в раствор при разрушении гидроксидов железа и марганца.

Связанная с органическим веществом – представлена прочными металлоорганическими комплексами.

Труднорастворимая форма объединяет металлы, входящие в кристаллическую решетку породообразующих и акцессорных минералов.

Как видно из табл. 3, содержание ТМ в техногеннозагрязненных почвах в десятки и сотни раз превышает фоновые значения. Содержание подвижных форм ТМ определялось как сумма значений концентрации металлов водорастворимой (1), обменной (2) и карбонатной (3) форм. Таким образом, подвижность изученных элементов определялась как отношение содержания суммы фракций (1, 2, 3) к общему содержа-

нию в процентах. По полученным результатам были составлены следующие ряды подвижности техногеннозагрязненных почв: Артемовский комбинат цветных металлов – Ni (14,2) < Pb (18,3) < Cu (21) < Zn (21,28); Днепропетровский металлургический комбинат – Cu (8,5) < Ni (12,03) < Pb (18,55) < Zn (24,5).

Ряд подвижности ТМ (г. Артемовск): Sr < Cd < Mn < Zn = Co < Ni < Pb < Cu, следовательно здесь подвижность ТМ в почвах тесно связана с их гидролизуемостью. Для техногеннозагрязненных почв г. Днепропетровск такой зависимости не наблюдается.

Ряды концентрации форм имеют следующий вид. Артемовский комбинат цветных металлов: Cu 5>4>6>2>3>1; Pb 5>6>4>2>3>1; Zn 5>4>2>6>3>1; Ni 5>4>6>2>3>1;

Днепропетровский металлургический комбинат: Cu 4>6>5>3>2>1; Pb 6>2>5>3>4>1; Zn 4>6>2>5>3>1; Ni 6>4>5>2>3>1.

Содержание ТМ в водорастворимой форме. Количество ТМ в этой фракции наименьшее по сравнению с остальными и не превышает 1 % общего содержания. Хотя, как показали проведенные нами ранее исследования, при сильном загрязнении почв в эту фракцию может переходить до 50 % ТМ в зависимости от типа почв и характера выбросов.

Содержание ТМ в обменной и карбонатной формах не превышает 20 % общего содержания. По литературным данным, содержание Pb для незагрязненных почв в этой фракции составляет 1,1 – 6,5 %. Увеличение содержания обменного Pb определяется не столько величиной рН, сколько уровнем его общего содержания в

Таблица 3.

ТМ	Формы нахождения						Валовое сод., мг/кг	Фон, мг/кг
	1	2	3	4	5	6		
Артемовский комбинат цветных металлов								
Cu	4,8	297,6	201,6	681,6	770,4	444	2400	16
	0,2	12,4	8,4	28,4	32,1	18,5		
Pb	0,62	75,02	37,8	132,6	192,8	181	620	10
	0,1	12,1	6,12	21,4	31,1	29,2		
Zn	50,4	255,6	122,4	550,8	613,8	254,2	1800	30
	0,28	14,2	6,8	30,6	34,1	14,1		
N	0,03	6,86	5,63	24,7	31,6	19	88	7
	0,04	7,8	6,4	28,1	36	21,7		
Днепропетровский металлургический комбинат								
Cu	0,22	3,08	15,4	91,1	26,4	56	220	16
	0,1	14,1	7,1	41,4	12,2	25,1		
Pb	0,22	54,6	26,8	18,4	52,8	117,4	440	10
	0,05	12,4	6,1	42,2	12,1	26,7		
Zn	0,08	14,4	5,1	30,4	8	21,6	80	30
	0,1	18,1	6,4	38,1	10,1	27,3		
N	0,01	2,4	1,2	11,4	3	11,8	30	7
	0,03	8,1	4,1	38,1	10,1	39,6		

Примечание. В числителе – содержание форм нахождения, мг/кг; в знаменателе – в % от валового содержания.

почве и типом источника элемента. Содержание Zn в обменной фракции – от 2 до 7,5 % в зависимости от типа чернозема, в загрязненных почвах – до 23,3 %.

Содержание ТМ в органической форме изменяется от 21,4 до 42,2 %. Максимальное содержание Cu и Zn характерно только для Днепропетровского металлургического комбината. Цинк образует с органическим веществом почв преимущественно внешнесферные или неустойчивые комплексные соединения, поэтому роль органического вещества в иммобилизации Zn более значительна. Существенное значение в иммобилизации свинца имеет качественный состав гумуса.

Содержание ТМ в сорбированной на аморфных гидроксидах форме. Из всех фракций лучше всего аккумулируют ТМ гидроксиды. В незагрязненных почвах это может быть связано с нахождением их в продуктах гипергенеза. Возможно, ТМ сами входят в их структуру в современных почвах вследствие процессов гидролиза и окисления. В загрязненных почвах это объясняется дисперсностью и значительной удельной поверхностью, высоким сродством к катионам ТМ и высокой реакционной способностью. Поглощение ТМ гидроксидами происходит путем специфической адсорбции на поверхности твердых частиц с последующей диффузией внутрь твердой фазы. Содержание ТМ – от 10,1 до 36 %. Максимальное содержание всех элементов в этой форме наблюдается для техногеннозагрязненных почв Артемовского комбината цветных металлов.

Содержание ТМ в труднорастворимой форме. Содержание ТМ изменяется от 14,12 до 39,6 %. Максимальное содержание наблюдается для Pb и Zn техногеннозагрязненных почв Днепропетровского металлургического комбината.

Выводы. Изучены черноземные почвы вблизи Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов. Основными компонентами, аккумулирующими ТМ в черноземных почвах техногеннозагрязненных территорий являются аморфные гидроксиды, в меньшей степени ТМ накапливаются в труднорастворимой форме. Остальные формы играют второстепенную роль.

Составленные ряды подвижности ТМ позволяют заключить, что подвижность ТМ в черноземных почвах связана с их гидролизуемостью: наиболее подвижны слабогидролизуемые элементы, наименее – сильгидролизуемые.

Ряды концентрации ТМ для различных форм техногеннозагрязненных почв Артемовского комбината цветных металлов и Днепропетровского металлургического комбината существенно различны.

Несхожесть рядов концентрации и подвижности в почвах аномальных полей изученных объектов позволяет заключить, что несмотря на принадлежность их к одному типу (промышленно-металлургическому) характер образованных ими аномальных полей различен. Это можно объяснить использованием разных ви-

Таблица 3.

ТМ	Формы нахождения						Валовое сод., мг/кг	Фон, мг/кг
	1	2	3	4	5	6		
Артемовский комбинат цветных металлов								
Cu	4,8 0,2	297,6 12,4	201,6 8,4	681,6 28,4	770,4 32,1	444 18,5	2400	16
Pb	0,62 0,1	75,02 12,1	37,8 6,12	132,6 21,4	192,8 31,1	181 29,2	620	10
Zn	50,4 0,28	255,6 14,2	122,4 6,8	550,8 30,6	613,8 34,1	254,2 14,1	1800	30
N	0,03 0,04	6,86 7,8	5,63 6,4	24,7 28,1	31,6 36	19 21,7	88	7
Днепропетровский металлургический комбинат								
Cu	0,22 0,1	3,08 14,1	15,4 7,1	91,1 41,4	26,4 12,2	55 25,1	220	16
Pb	0,22 0,05	54,6 12,4	26,8 6,1	18,4 42,2	52,8 12,1	117,4 26,7	440	10
Zn	0,08 0,1	14,4 18,1	5,1 6,4	30,4 38,1	8 10,1	21,6 27,3	80	30
N	0,01 0,03	2,4 8,1	1,2 4,1	11,4 38,1	3 10,1	11,8 39,6	30	7

Примечание. В числителе – содержание форм нахождения, мг/кг; в знаменателе – в % от валового содержания.

почве и типом источника элемента. Содержание Zn в обменной фракции – от 2 до 7,5 % в зависимости от типа чернозема, в загрязненных почвах – до 23,3 %.

Содержание ТМ в органической форме изменяется от 21,4 до 42,2 %. Максимальное содержание Cu и Zn характерно только для Днепропетровского металлургического комбината. Цинк образует с органическим веществом почв преимущественно внешнесферные или неустойчивые комплексные соединения, поэтому роль органического вещества в иммобилизации Zn более значительна. Существенное значение в иммобилизации свинца имеет качественный состав гумуса.

Содержание ТМ в сорбированной на аморфных гидроксидах форме. Из всех фракций лучше всего аккумулируют ТМ гидроксиды. В незагрязненных почвах это может быть связано с нахождением их в продуктах гипергенеза. Возможно, ТМ сами входят в их структуру в современных почвах вследствие процессов гидролиза и окисления. В загрязненных почвах это объясняется дисперсностью и значительной удельной поверхностью, высоким сродством к катионам ТМ и высокой реакционной способностью. Поглощение ТМ гидроксидами происходит путем специфической адсорбции на поверхности твердых частиц с последующей диффузией внутрь твердой фазы. Содержание ТМ – от 10,1 до 36 %. Максимальное содержание всех элементов в этой форме наблюдается для техногеннозагрязненных почв Артемовского комбината цветных металлов.

Содержание ТМ в труднорастворимой форме. Содержание ТМ изменяется от 14,12 до 39,6 %. Максимальное содержание наблюдается для Pb и Zn техногеннозагрязненных почв Днепропетровского металлургического комбината.

Выводы. Изучены черноземные почвы вблизи Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов. Основными компонентами, аккумулирующими ТМ в черноземных почвах техногеннозагрязненных территорий являются аморфные гидроксиды, в меньшей степени ТМ накапливаются в труднорастворимой форме. Остальные формы играют второстепенную роль.

Составленные ряды подвижности ТМ позволяют заключить, что подвижность ТМ в черноземных почвах связана с их гидролизуемостью: наиболее подвижны слабогидролизуемые элементы, наименее – сильгидролизуемые.

Ряды концентрации ТМ для различных форм техногеннозагрязненных почв Артемовского комбината цветных металлов и Днепропетровского металлургического комбината существенно различны.

Несхожесть рядов концентрации и подвижности в почвах аномальных полей изученных объектов позволяет заключить, что несмотря на принадлежность их к одному типу (промышленно-металлургическому) характер образованных ими аномальных полей различен. Это можно объяснить использованием разных ви-

для сырья и отличиями технологических циклов, что определяет характер выбросов, т. е. форм поступления загрязняющих веществ в окружающую среду. Ландшафтно-геохимические условия территорий, в частности, тип почв, как фактор формирования техногенного аномального поля, имеют подчиненное значение.

1. Антропова Л. В. Поиски рудных месторождений по металлоорганическим формам нахождения элементов // *Методика и техника разведки*. – Л.: ОНТИ ВИТР, 1971. – т. 76. – С. 36-42.
2. Арикушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
3. Зырин Н. Г. Содержание и формы микроэлементов в почвах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 387 с.
4. Кузнецов В. А., Шимио Г. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
5. Методические указания по определению подвижных форм микроэлементов в почвах. – М.: ЦИНАО, 1973. – 47 с.
6. Милляр А. Д. Применение ускоренного частично-фазового анализа при геохимических поисках // *Бюл. МГИ Мин-гео СССР*, 1962. – № 1. – С. 16 – 26.
7. Сает Ю. Е., Несвижская Н. И. Изучение форм нахождения элементов во вторичных ореолах. – М.: ВИЭМС, 1974. – 89 с.
8. 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.
9. Shuman L. M. Fractionation method for soil microelements // *Soil. Sci.* – 1985. – № 140. – P. 11-22.

Вивчення фракційного складу техногеннозабруднених ґрунтів показало, що більша частина важких металів акумулюється в аморфних гідроксидах, а також у компонентах важкорозчинної фракції.

The studies of the fractional composition of the technogenic contaminated soils showed: the heavy metals is mainly accumulated in amorphous hydroxides, and in the residual fraction.