

УДК 577.4+550.42

**О.В. Яковенко<sup>1</sup>, А.І. Самчук<sup>1</sup>, І.В. Кураєва<sup>1</sup>, В.Й. Манічев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34  
E-mail: yalex@ukr.net

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

## ОСОБЛИВОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТІВ КАДМІЄМ ТА ІНШИМИ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ПІДПРИЄМСТВАМИ КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

---

Вивчено забруднені ґрунти навколо підприємств кольорової металургії, визначено вміст кадмію та інших важких металів у них, форми знаходження в цих ґрунтах, сировині та відходах виробництва. Встановлено, що в забруднених ґрунтах метали знаходяться переважно в сорбованій на гідроксидах, органічній і фіксованій формах, а також значно підвищується вміст рухомих форм важких металів.

**Вступ.** Забруднення ґрунтів — один із найнебезпечніших видів антропогенної діяльності. В умовах посилення техногенного навантаження у вигляді неконтрольованих викидів забруднювачів у довкілля воно становить небезпеку через можливість акумуляції цих речовин у ґрунтах та переходу їх із ґрунтів у суміжні середовища. Екологічні наслідки забруднення залежать від концентрації і міцності зв'язування політантів ґрунтом. Тому дослідження форм знаходження важких металів (ВМ) у техногенно забруднених ґрунтах є актуальним завданням [9]. Показники рухомості ВМ є найбільш обґрунтованими критеріями еколого-геохімічної оцінки забруднених територій [3, 4, 11].

Особливої уваги заслуговують сполуки кадмію, оскільки даний елемент належить до першого класу екологічної небезпеки [12].

Термін "важкі метали" походить із технічної літератури і об'єднує метали з атомною масою більше 40 [5]. З біогеохімічних позицій ВМ навіть за відносно невисоких абсолютних концентрацій чинять токсичний вплив на живі організми.

Вміст кадмію в земній корі складає  $1,6 \times 10^{-5} \%$  [10]. Середній вміст кадмію в ґрунті — 0,06 мг/кг. Загальні світові ресурси його оцінено в 20 млн т, промислові — в 600 тис. т [12].

Широке застосування кадмію в різних галузях промисловості призвело до різкого збільшення його вмісту в тканинах рослин і тварин. Перші спостереження токсичного впливу кадмію на організм людини зроблені у 40-х рр. ХХ ст. [5, 12].

На даний час актуальною є проблема вивчення техногенного забруднення біосфери кадмієм, встановлення його допустимих концентрацій у навколишньому середовищі, розробка заходів його негативного впливу на організми.

В Україні закономірності розподілу важких металів у ґрунтах вивчали Е.Я. Жовинський, Е.В. Соботович, А.І. Самчук та ін. Проблемам розподілу кадмію в біосфері присвячені праці Д.О. Семенова, який вивчав рухомість кадмію в ґрунтах Лівобережного Лісостепу та Степу України та його надходження до злакових культур [11], Л.О. Жеребної, яка дослідила вплив високих рівнів забруднення свинцем та кадмієм чорноземів опідзолених і типових на надходження цих елементів у рослини [2], Т.М. Лозовицької, яка досліджувала міграцій-

ну здатність свинцю та кадмію в системі "грунт — рослина" в умовах Західного Лісо-степу України [7].

Але проведених досліджень явно недостатньо. До того ж практичне вирішення питання вивчення розподілу ВМ ускладнене гетерогенністю природних об'єктів.

**Мета роботи** — дослідження закономірностей розподілу кадмію та інших важких металів у ґрунтах та продуктах виробництва Побузького феронікелевого та Костянтинівського свинцево-цинкового комбінатів.

**Об'єкти і методи досліджень.** Об'єктами досліджень були ґрунтові відклади поблизу підприємств кольорової металургії. Валовий вміст та вміст рухомих форм важких металів визначали за допомогою методу атомної адсорбції на приладі КАС-115 та ICP-MS-аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина) [8]. Вміст металів у фракціях ґрунту визначали за методикою [6, 10].

Ділянки досліджень знаходяться в Степовій зоні України. Ландшафтно-геохімічні умови та особливості геологічної будови територій представлені в роботі [1]. На території поблизу Побузького феронікелевого комбінату вивчені чорноземні ґрунти, які належать до типів чорнозем звичайний і чорнозем потужний з вкрапленнями карбонатів, поблизу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату "Свинець" — чорноземи звичайні малогумусні на лесі.

Під час відбору проб основну увагу зосереджено на вивченні верхнього шару ґрунтового розрізу (від 0 до 5 см) як найбільш інформативного для вивчення ступеня техногенного забруднення. На території Побузького феронікелевого та Костянтинівського свинцево-цинкового комбінатів відбір проб проводили поблизу виробничих корпусів, прилеглого житлового масиву та на відстані 5 км від комбінату у південно-західному напрямку. Відбір проб проводили за методикою [9].

**Результати і обговорення.** Фізико-хімічні властивості досліджуваних ґрунтів представлені в табл. 1, з якої видно, що фізико-хімічні властивості ґрунтів техногенно забруднених територій якісно відрізняються від аналогічних показників "умовно чистих" площ: сума поглинених катіонів є значно більшою у ґрунтах "умовно чистих" територій, до того ж у забруднених ґрунтах знижується вміст  $C_{орг}$ .

Результати визначення валового вмісту кадмію та інших важких металів у досліджуваних ґрунтах наведено в табл. 2.

За результатами дослідження встановлено, що зменшення вмісту кадмію, міді, нікелю, кобальту, цинку з глибиною характерне для ґрунтів, що знаходяться в безпосередній близькості до Побузького комбінату. Збільшення вмісту міді, свинцю, цинку спостерігається у ґрунтах на відстані 5 км від джерела забруднення. Поблизу ж Костянтинівського комбінату з глибиною вміст кадмію, міді, нікелю, свинцю, цинку зменшується, а кобальту збільшується. На відстані 0,5 км від комбінату концентрація всіх важких металів зменшується до глибини 15 см, а на глибині 20 см спостерігається різке підвищення вмісту токсикантів. Це може бути пов'язаним з особливостями будови ґрунтового шару, який зазнав змін у процесі будівництва комбінату.

Також нами проведено дослідження форм знаходження кадмію та інших важких металів у ґрунтах вказаних територій (табл. 3).

З табл. 3 видно, що кадмій в основному перебуває в сорбованій на гідроксидах, органічній та фіксованій формах. У деяких зразках ґрунту на території комбінату вміст кадмію сягає 4000 мг/кг, а вміст рухомих сполук становить 16 %. З результатів попередніх досліджень встановлено, що вміст рухомих форм досліджуваних елементів в умовно чистих ґрунтах значно нижчий, ніж у ґрунтах забруднених територій [10].

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості зразків техногенно забруднених ґрунтів

Table 1. Physical and chemical properties of samples of the polluted soils

Місце відбору	$C_{орг}$ , %	рН	Обмінні катіони, мг·екв/100 г					
			H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	$\Sigma E$
Костянтинівський комбінат	4,1	6,4	7,1	2,1	1,3	0,1	1,2	11,8
Побузький феронікелевий комбінат	4,8	7,3	6,9	1,9	1,1	0,1	0,9	10,9
Ґрунти "умовно чистих" територій	6,4	6,5	8,40	38,2	13,00	0,60	0,50	55,2

Примітка.  $\Sigma E$  — сума обмінних катіонів.

**Таблиця 2. Розподіл вмісту важких металів у ґрунтах поблизу Побузького феронікелевого і Костянтинівського свинцево-цинкового комбінатів, мг/кг**

**Table 2. Distribution of heavy metals near the Pobuzhany and Kostyantynivka industrial complexes, mg/kg**

Напрямок, відстань від комбінату	Глибина, см	Cu	Ni	Co	Pb	Zn	Cd
<i>Побузький феронікелевий комбінат</i>							
Західний, 100 м	0—5	50	5000	300	80	1000	200
	5—10	60	5000	400	50	500	80
	10—15	40	1000	80	30	200	20
	15—20	40	500	40	20	200	—
Західний, 5000 м	0—5	40	40	6	40	80	—
	70	40	100	8	50	100	—
	110	50	80	6	50	200	—
	230	30	40	5	100	100	—
<i>Костянтинівський свинцево-цинковий комбінат "Свинець"</i>							
Північний, 100 м	0—5	920	38	11	7200	15600	100
	5—10	450	30	13	2600	7000	57
	10—15	160	30	13	290	3000	26
	15—20	60	32	11	100	1950	8
Північний, 500 м	0—5	1700	36	20	5000	21200	168
	5—10	46	20	7	100	2380	45
	10—15	42	25	9	110	2540	30
	15—20	60	35	8	250	3900	8

**Таблиця 3. Форми знаходження важких металів у ґрунтах досліджуваних територій, %**

**Table 3. Forms of heavy metals finding in soils of investigated territories, %**

Метал	Форми знаходження						Валовий вміст, мг/кг
	Водорозчинна	Обмінна	Карбонатна	Органічна	Сорбована на гідроксидах	Фіксована	
<i>Костянтинівський свинцево-цинковий комбінат "Свинець"</i>							
Cd	0,3	16	3	32	28,1	20,6	80
Zn	0,3	16	8	26	30,6	19,1	860
Cu	0,2	14	8,2	28	28,4	21,2	680
<i>Побузький феронікелевий комбінат</i>							
Cd	0,1	16	8	26	32	18	610
Zn	0,60	12	3,4	36,6	8,8	38,4	40
V	0,1	4,6	4	30	34	26,4	80

Кількість ВМ у водорозчинній формі є найменшою і не перевищує 1 % загального вмісту, а обмінній і карбонатній формах не перевищує 25 % загального вмісту. Збільшення вмісту обмінного Cd залежить не стільки від рівня загального вмісту металу в ґрунті, скільки від величини рН. Вміст Zn в обмінній фракції становить від 2 до 7,5 % в залежності від типу чорнозему, у забруднених ґрунтах — до 23 %. Вміст ВМ в органічній формі змінюється від 26 до 37 %. Максимальний вміст Zn характерний для Побузького феронікелевого комбінату. Цинк утворює з органічною речовиною ґрунту

переважно нестійкі комплексні сполуки, тому роль органічної речовини в іммобілізації Zn є значною. Суттєве значення в іммобілізації кадмію має якісний склад гумусу.

Відомо, що найліпше важкі метали акумулюють гідроксидами, тому в сорбованій на гідроксидах формі знаходиться значна кількість важких металів. У незабруднених ґрунтах дане явище може бути пов'язане зі знаходженням їх у продуктах гіпергенезу [12]. Поглинання ВМ гідроксидами відбувається шляхом специфічної адсорбції на поверхні твердих часток з наступною дифузією всередину твердої фази.

Вміст ВМ у даній фракції змінюється від 9 до 33 %. Максимальний вміст Cd і V характерний для ґрунтів Побузького феронікелевого заводу, а Zn — для Костянтинівського комбінату.

Вміст фіксованої форми ВМ змінюється від 18 до 38 %. Максимальне значення спостерігається для Zn і V у ґрунтах Побузького феронікелевого комбінату, а Cd — для Костянтинівського комбінату "Свинець".

**Висновки.** Встановлено, що концентрації важких металів, а особливо кадмію, у ґрунтах в десятки, сотні та навіть тисячі разів перевищують гранично допустимі концентрації.

Основними формами, у яких ВМ присутні у ґрунтах техногенно забруднених територій, є сорбована на гідроксидах, органічна та фіксована. Слід відзначити, що у ґрунтах техногенно забруднених територій під впливом підприємств кольорової металургії підвищується вміст рухомих форм ВМ у порівнянні з ґрунтами "умовно чистих" територій, що є одним з критеріїв визначення зон екологічного ризику.

1. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін. Металічні корисні копалини. — Львів : Центр Європи, 2006. — 740 с.
2. Жеребна Л.О. Вплив високих рівнів забруднення свинцем і кадмієм чорноземів опідзолених і типових на надходження цих елементів у рослини ячменю та кукурудзи : Автореф. дис. ... канд. біол. наук. — Харків, 2003.
3. Жовинський Э.Я., Кураева И.В., Даценко А.Н., Шурпач Н.А. Эколого-геохимическое картирование по подвижным формам химических элементов // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 5. — С. 62—71.
4. Жовинський Э.Я., Кураева И.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. — Киев : Наук. думка, 2002. — 213 с.
5. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях. — М. : Мир, 1989. — 435 с.
6. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях. — Минск : Наука и техника, 1990. — 65 с.
7. Лозовицька Т.М. Міграційні та екотоксикологічні властивості свинцю та кадмію в системі "ґрунт — рослина" в умовах західного Лісостепу України : Автореф. дис. ... канд. с.-г. наук. — Дніпропетровськ, 2006.
8. Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. та ін. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) // Мінерал. журн. — 2008. — 30, № 4. — С. 97—103.
9. Саєт Ю.Е., Ревич Б.А. Геохимия окружающей среды. — М. : Недра, 1990. — 335 с.

10. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. и др. Физико-химические условия образования форм токсичных металлов // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 48—59.
11. Семенов Д.О. Рухомість кадмію в ґрунтах Лівобережного Лісостепу та Степу України та його транслокація до злакових культур і соняшнику : Автореф. дис. ... канд. с.-г. наук. — Харків, 2009.
12. Ягодин Б.А., Виноградова С.Б., Говорина В.В. Кадмий в системе почва — удобрения — растения — животные организмы и человек // Агрохимия. — 1989. — № 5. — С. 118—131.

Надійшла 15.02.2011

*А.В. Яковенко, А.И. Самчук, И.В. Кураева, В.И. Маничев*

#### ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ КАДМИЕМ И ДРУГИМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Изучены загрязненные почвы, определены содержание кадмия и других тяжелых металлов, формы нахождения в данных почвах, сырье и отходах производства. Установлено, что в загрязненных почвах металлы находятся преимущественно в сорбированной на гидроксидах, органической и фиксированной формах, а также значительно повышается содержание подвижных форм тяжелых металлов.

*A.V. Yakovenko, A.I. Samchuk, I.V. Kuraeva, V.I. Manichev*

#### PECULIARITIES OF SOILS CONTAMINATION BY CADMIUM AND OTHER HEAVY METALS BY ENTERPRISES OF NON-FERROUS METALLURGY

The polluted soils have been studied for the content of cadmium and other heavy metals, their forms of occurrence in the given soils, raw materials and production wastes have been defined. It is established that metals in the polluted soils are mainly in the organic and fixed forms sorbed on hydroxides. The content of mobile forms of heavy metals considerably increases in the polluted soils.

The pollution of soils is the most dangerous kind of anthropogenous activity. In the conditions of strengthening of technogenic loading in the form of emissions and dumps of polluting substances in the environment it represents huge danger in the form of accumulation of these substances in soils and transition from soils to the adjacent environment. Ecological consequences of pollution directly depend on concentration of polluting substances and durability of pollutants binding by soil. Therefore research of the forms of heavy metals finding in the polluted soils is an urgent problem. Indicators of mobility of heavy metals are the most well-founded criteria of geochemical estimation of the polluted territories.

The structure of chemical compounds of soil causes reproduction by soil of its ecological functions. The maintenance of connections of main elements Si, Al, Fe displays intensity of transformation of primary and formation of secondary minerals, defines properties of soil as a natural body. Ecological consequences of soils pollution depend on distribution of pollutants arriving in soil between soil components.