

УДК 550.4 : 502.56/568

**А.І. Самчук, І.В. Кураєва,
Ю.Ю. Войтюк, О.В. Матвієнко, К.В. Вовк**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: Aleksandramatvi@gmail.com

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТАХ МІСЬКИХ АГЛОМЕРАЦІЙ

За допомогою методу постадійних екстракцій досліджено форми знаходження важких металів у ґрунтах міських агломерацій — м. Київ, м. Маріуполь (Донецька обл.) та м. Шостка (Сумська обл.). За валовими концентраціями у ґрунтах визначено геохімічні асоціації важких металів, характерних для цих міських агломерацій. Визначено ступінь рухомості, коефіцієнти концентрації та характерні техногенні геохімічні асоціації важких металів, а також показник сумарного забруднення ґрунтового покриву міських агломерацій.

Ключові слова: важкі метали, форми знаходження, метод постадійних екстракцій, рухомість, сумарний показник забруднення, геохімічна асоціація.

Вступ. Дослідження техногенно забруднених ґрунтів міських агломерацій є одним із головних завдань геохімії навколишнього середовища. Для оцінки стану об'єктів навколишнього середовища, розробки геохімічних критеріїв їх стійкості, а також реабілітації техногенних ландшафтів особливу роль відіграє визначення форм знаходження та ступеня рухомості важких металів у екосистемі ґрунт — розчин — рослина [4—6]. Серед багатьох забруднювачів особливо небезпечними вважають важкі метали: ртуть, свинець, кадмій, цинк, нікель. Небезпека надходження важких металів у компоненти довкілля полягає в тому, що вони не руйнуються, не розкладаються, а переходять з однієї форми в іншу (оксиди, солі, металоорганічні сполуки тощо).

Вчення про форми знаходження хімічних елементів у літосфері засновано фундатором геохімії В.І. Вернадським, було продовжено у роботах його учня О.Є. Ферсмана та отримало широкий розвиток у працях О.П. Виноградова, О.І. Перельмана, О.О. Саукова, В.В. Щербини та ін.

© А.І. САМЧУК, І.В. КУРАЄВА, Ю.Ю. ВОЙТЮК,
О.В. МАТВІЄНКО, К.В. ВОВК, 2016

У процесі оцінки еколого-геохімічного стану техногенно забрудненої території значну увагу традиційно приділяють ґрунтам, у яких концентрується найбільша кількість шкідливих речовин, зокрема важких металів. Ґрунти — це унікальне середовище, здатне поглинати і утримувати у собі важкі метали, що потрапляють у довкілля внаслідок діяльності людини. Закономірностям розподілу важких металів у техногенно забруднених ґрунтах присвячено багато робіт відомих вчених — М.А. Глазовської, Ю.Ю. Саєта, М.С. Касімова, К.І. Лукашова, В.К. Лукашова, В.С. Хоміча, Е.В. Соботовича, В.М. Шестопалова, Е.Я. Жовинського, І.В. Кураєвої, А.І. Самчука, Г.М. Бондаренка, В.В. Доліна, Н.О. Крюченко та ін. Сьогодні найбільш актуальними є дослідження форм знаходження важких металів у техногенно забруднених ґрунтах, їхньої рухомості та вірогідності їх переходу в суміжні середовища.

Мета досліджень — визначення форм знаходження важких металів у природних та техногенно змінених ґрунтах, що перебувають під впливом підприємств хімічної промисловості у м. Шостка (Сумська обл.), чорної металургії у м. Маріуполь (Донецька обл.) та комплек-

сного техногенного навантаження Київського мегаполісу.

Об'єкти дослідження. Полігони досліджень розташовані в м. Шостка у зонах впливу таких підприємств: КП "Завод "Зірка", ВАТ "Акціонерна компанія "Свема", ПАТ "Шосткинський завод хімічних реактивів (ШЗХР)", а також у межах фонових ділянок — с. Лазарівка, с. Ображіївка, Ландшафтний заказник загальнодержавного значення "Богданівський"; м. Маріуполь — ПРАТ "МК Азовсталь", ПРАТ "ММК ім. Ілліча", фонові ділянки — с. Мелекіне; м. Київ — завод "Радикал", ВАТ "Завод по переробці відходів "Енергія", ПАТ Науково-виробничий центр "Борщагівський хіміко-фармацевтичний завод (НВЦ БХФЗ)", фонові ділянки — лісопаркова зона (Голосіївський ліс).

Методи дослідження. Проби відібрано з верхнього (гумусового) горизонту (з глибини 0—10 см) відповідно до ДСТУ 17.4.4.02-84 [2].

Для визначення концентрацій важких металів у пробах використано метод атомно-емісійного спектрального аналізу, а також метод мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) з використанням мас-спектрометра *Element-2*. Фізико-хімічні властивості визначено за методикою О.В. Арінушкіної [1]. Для визначення форм знаходження важких металів у ґрунтах та коефіцієнта буферності (K_b) використано методику А.І. Самчука [9] (табл. 1). Величина коефіцієнта буферності дорівнює відношенню сорбційної ємності до DpH [10].

Повітряно-сухий ґрунт, фракція <1 мм поміщали в конічну колбу об'ємом 250 см³ з екстрагентом, підігрівали, струшували на електромеханічному вібраторі впродовж 8 год і через 24 год фільтрували розчин крізь паперовий

фільтр "синя стрічка". Нерозчинний залишок підсушували, поміщали в реакційну колбу та додавали до нього наступний екстрагент.

Статистичну обробку отриманих геохімічних даних виконано за допомогою пакета *MS Excel*.

Результати та обговорення. Внаслідок антропогенного впливу відбувається нівелювання фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Сорбційна здатність ґрунтів залежить головним чином від їх фізико-хімічних параметрів [3, 9]. У табл. 2 представлені показники фізико-хімічних властивостей ґрунтів техногенних та фонових територій.

Встановлено, що вміст C_{org} у гумусовому горизонті досліджуваних дерново-підзолистих ґрунтів м. Шостка зменшується удвічі на техногенно забруднених ділянках, порівняно з умовно чистими ґрунтами (у забруднених ґрунтах C_{org} — 0,92 %, а на умовно чистих територіях — 1,85 %). Також у техногенно забруднених ґрунтах зменшуються рН, сума обмінних катіонів і коефіцієнт буферності ґрунтових відкладів (табл. 2).

На території м. Маріуполь вміст C_{org} у гумусовому горизонті техногенно забруднених ґрунтів зменшується у 1,5 рази, порівняно із фоновими ґрунтами. Сума обмінних катіонів у техногенно забруднених ґрунтах зменшується у п'ятеро, як і коефіцієнт буферності (табл. 2).

Така залежність спостерігається і у ґрунтах Київського мегаполісу (табл. 2). Найменші значення зафіксовано у ґрунтах зони впливу заводу "Енергія" (0,86 %). У межах лісопаркових зон Києва визначено суттєво вищий вміст органічної речовини: тут відбувається процес накопичення органічної речовини внаслідок утворення шару лісової підстилки. Як правило, чим вищий вміст органічної речовини, тим

Таблиця 1. Схема розділення форм важких металів
Table 1. The scheme of separation forms of heavy metals

| Послідовність екстракції | Назва форми | Екстрагенти |
|--------------------------|----------------------------------|---|
| 1 | Водорозчинна | $H_2O + 50 \% C_2H_5OH$, рН 7,0 |
| 2 | Легкообмінна | 1 М CH_3COONH_4 , рН 6,8 |
| 3 | Пов'язана із карбонатами | 0,1 М $CH_3COONH_4 + 1 М CH_3COOH$, рН 3,5 |
| 4 | Пов'язана з оксидами Mn та Fe | 1 М $CH_3COOH + 0,5 М Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (90 °C) + $CH_3^- C(O)-CH_3$ |
| 5 | Пов'язана з органічною речовиною | 1 М $HNO_3 + 30 \% H_2O_2$ (90 °C) |
| 6 | Важкорозчинна | Конц. $HF + HClO_4$ (3 : 1) |

більша ємність катіонного обміну. У техногенно забруднених ґрунтах знижується можливість утворення фіксованих форм металів, зменшуються буферність і захисні властивості ґрунтів.

Валовий вміст важких металів у техногенно забруднених ґрунтах м. Шостка, м. Маріуполь та м. Київ наведено у табл. 3. Забруднення важкими металами міських агломерацій приурочені до антропогенних джерел (промислові підприємства, автомагістралі, ТЕЦ).

Для загальної характеристики забрудненості ґрунтового покриву міст було розраховано сумарний показник забруднення (Z_c), за методикою Ю.Ю. Саєта [8].

Показник Z_c досягає максимальних значень у районі промислових підприємств м. Шостка і становить 3—170 біля цеху з виробництва гідрохінону заводу хімічних реактивів (ПАТ "ШЗХР"). Таким чином, територія перебуває під інтенсивним техногенним навантаженням. Середнє значення сумарного ґрунтового забруднення території міста дорівнює 7, його по-

казник зменшується у напрямку від промислових підприємств відповідно розі вітрів [7]. За методикою Ю.Ю. Саєта [8], нами виділено техногенну геохімічну асоціацію: $Pb > Ni > Cr > Co > Ag > Cu$.

Сумарний показник забруднення ґрунтів м. Маріуполь змінюється від 3 до 591 за середнього значення 43. Рівень забруднення території міста за середнім значенням Z_c належить до небезпечної категорії забруднення. Техногенна геохімічна асоціація, характерна для міста, така: $Pb > Cu > Zn > Cr > Mn$.

Територія м. Київ характеризується в середньому помірно-небезпечним рівнем забруднення важкими металами [5] з максимальним показником сумарного забруднення 80 на території впливу заводу "Енергія". Характерна геохімічна асоціація на території Києва: $Cu > Pb > Zn > Cr > Ni$. Інтенсивне забруднення ґрунтів виявлене в межах Святошинського, Подільського, Деснянського та Дарницького районів. Найбільше спостерігається накопичення міді та свинцю у порівнянні з фоновими

Таблиця 2. Середні фізико-хімічні показники ґрунтів на досліджуваних територіях
Table 2. Average physical and chemical properties of soil in the study area

| Місце відбору зразків | $C_{орг}$, % | рН | Обмінні катіони, мг·екв/100 г | | | | | K_0 |
|--|---------------|-----|-------------------------------|-----------|--------|-------|-------|-------|
| | | | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Na^+ | K^+ | H^+ | |
| м. Шостка (Сумська обл.) | | | | | | | | |
| <i>Дерново-підзолисті ґрунти фонових ділянок</i> | | | | | | | | |
| с. Ображіївка, $n = 20$ | 1,85 | 6,3 | 5 | 2 | 0,9 | 0,14 | 6,2 | 11,8 |
| с. Лазарівка, $n = 20$ | 1,42 | 6,5 | 12,3 | 0,7 | 0,68 | 0,1 | 12,1 | 13,5 |
| Ландшафтний заказник "Богданівський", $n = 20$ | 1,61 | 6,4 | 2 | 1 | 0,57 | — | 8,8 | 11,5 |
| <i>Ґрунти техногенно забруднених ділянок</i> | | | | | | | | |
| ПАТ "Шосткинський ЗХР", $n = 50$ | 0,75 | 5,1 | 2,3 | 0,9 | 0,3 | 0,08 | 3,1 | 4,1 |
| КП "Завод "Зірка", $n = 50$ | 0,76 | 4,8 | 1,9 | 0,7 | 0,4 | 0,1 | 3,7 | 3,6 |
| ВАТ "Акціонерна компанія "Свема", $n = 50$ | 0,83 | 4,9 | 1,7 | 0,6 | 0,3 | — | 5,7 | 2,3 |
| м. Маріуполь (Донецька обл.) | | | | | | | | |
| <i>Чорноземи звичайні фонових ділянок</i> | | | | | | | | |
| с. Мелекіне | 6,4 | 7,7 | 38,2 | 13,0 | 0,5 | 0,6 | 8,4 | 55,2 |
| <i>Ґрунти техногенно забруднених ділянок</i> | | | | | | | | |
| ПРАТ "ММК ім. Ілліча" | 4,7 | 7,4 | 2,3 | 1,2 | 1,0 | 0,1 | 7,2 | 4,2 |
| м. Київ | | | | | | | | |
| <i>Дерново-підзолисті ґрунти фонових ділянок</i> | | | | | | | | |
| Лісопаркова зона, $n = 16$ | 5,13 | 6,1 | 16,22 | 0,31 | 0,1 | 0,3 | 8,51 | 10,3 |
| <i>Ґрунти техногенно забруднених ділянок</i> | | | | | | | | |
| ВАТ "Завод по переробці відходів "Енергія", $n = 15$ | 0,86 | 5,6 | 6,19 | 1,46 | 0,2 | 0,17 | 3,03 | 4,5 |
| Завод "Радикал", $n = 15$ | 3,65 | 5,1 | 9,1 | 1,1 | 0,42 | 0,16 | 5,4 | 4,7 |
| ПАТ НВЦ "Борщагівський ХФЗ", $n = 9$ | 1,38 | 5,2 | 7,64 | 1,01 | 0,12 | 0,35 | 0,47 | 4,2 |

Примітка. Тут і у табл. 3: n — кількість проб.

Note. Here and in Table 3: n — the number of samples.

ділянками. Дослідження показали, що суттєві перевищення вмісту мікроелементів у ґрунтово-покриві приурочені до джерел техногенного забруднення (заводи, автомагістралі, ТЕЦ).

Загальна забрудненість ґрунтів визначається валовим вмістом важкого металу, але доступними для рослин є лише рухомі форми та форми, що можуть легко переходити в суміжні середовища.

У ході дослідження форм знаходження важких металів у ґрунтах, виконаного за допомогою методу послідовних екстракцій, виділено такі форми: водорозчинна (сполуки, що екстрагуються з ґрунтів водою); легкообмінна, представлена неміцно адсорбованими формами важких металів, зв'язаними з гідроксидами заліза, мангану, алюмінію, кремнію, органічною речовиною, глинистими мінералами; карбонатна, яка об'єднує сорбовані карбонатами важкі метали і ізоморфні домішки; сорбована на аморфних гідроксидах — сукупність форм металів, які утворюють поверхневі комплекси, що переходять у розчин внаслідок руйнування гідроксидів Fe і Mn; зв'язана з органічною речовиною, представлена міцними металорганічними комплексами; залишкова важкороз-

чинна форма, яка об'єднує метали, які входять у кристалічну ґратку породоутворювальних і акцесорних мінералів.

Дослідження вмісту рухомих форм металів у ґрунтах на територіях, що перебувають під впливом хімічних підприємств, показали, що рухомість важких металів підвищується в порівнянні з фоновими ділянками. Це і є критерієм забруднення ґрунтів [10, 11]. У цій роботі до рухомої форми важких металів ми відносили легкообмінну та водорозчинну.

Переважання водорозчинних та легкообмінних форм важких металів у ґрунтах досліджених ділянок зменшується в ряду: Zn > Pb > Co > Cu > Ni > Cr. Вміст форм важких металів, пов'язаних із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, і з органічною речовиною у ґрунтах зменшується в ряду: Cu > Co > Zn > Pb > Ni > Cr. Вміст фіксованої форми важких металів у ґрунтах зменшується в ряду: Cr > Ni > Co > Cu > Pb > Zn. На фонових ділянках важкі метали розподіляються так, %: у водорозчинній і легкообмінній формах — Zn > Cu > Pb > Co > Ni > Cr; у формі, пов'язаній із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, і з органічною речовиною — Pb > Cu > Zn > Co > Cr > Ni; у фіксова-

Таблиця 3. Середній валовий вміст важких металів у верхньому шарі досліджуваних ґрунтів, мг/кг
Table 3. Average gross of heavy metals in the upper layer in the studied soil, mg/kg

| Підприємство | Елемент | | | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|-------------------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| | Ni | Cr | Cu | Pb | Co | Ag | Cd | Hg |
| <i>м. Шостка (Сумська обл.)</i> | | | | | | | | |
| ВАТ "Акціонерна компанія "Свема", n = 50 | $\frac{250}{10}$ | $\frac{140}{5}$ | $\frac{60}{10}$ | $\frac{55}{15}$ | $\frac{15}{4}$ | $\frac{10}{1}$ | $\frac{5}{-}$ | — |
| ПАТ "Шосткинський ЗХР", n = 50 | $\frac{85}{10}$ | $\frac{60}{5}$ | $\frac{300}{10}$ | $\frac{130}{15}$ | $\frac{6}{4}$ | $\frac{5}{1}$ | — | — |
| КП "Завод "Зірка", n = 50 | $\frac{25}{10}$ | $\frac{20}{5}$ | $\frac{210}{10}$ | $\frac{40}{15}$ | $\frac{4}{4}$ | $\frac{5}{1}$ | — | — |
| <i>м. Маріуполь (Донецька обл.)</i> | | | | | | | | |
| ПРАТ "ММК ім. Ілліча", n = 50 | $\frac{87}{32}$ | $\frac{272}{50}$ | $\frac{226}{20}$ | $\frac{7384}{18}$ | $\frac{10}{5}$ | — | — | — |
| ПРАТ "МК Азовсталь", n = 50 | $\frac{75}{32}$ | $\frac{204}{50}$ | $\frac{308}{20}$ | $\frac{184}{18}$ | $\frac{9}{5}$ | — | — | — |
| <i>м. Київ</i> | | | | | | | | |
| Промзона. Завод "Радикал", n = 50 | $\frac{20}{10}$ | — | $\frac{128}{40}$ | $\frac{142}{32}$ | — | — | $\frac{0,58}{-}$ | $\frac{117}{-}$ |
| Промзона. ВАТ "Завод по переробці відходів "Енергія", n = 50 | $\frac{28}{10}$ | — | $\frac{152}{18}$ | $\frac{60}{12}$ | — | — | — | — |

Примітка. Чисельник — валова концентрація важких металів у техногенно забруднених ґрунтах; знаменник — фонове значення; прочерк — елемент не визначали.

Note. In a numerator — gross concentration of heavy metals in technogenic polluted soils; in a denominator — background value; dash — an element was not determined.

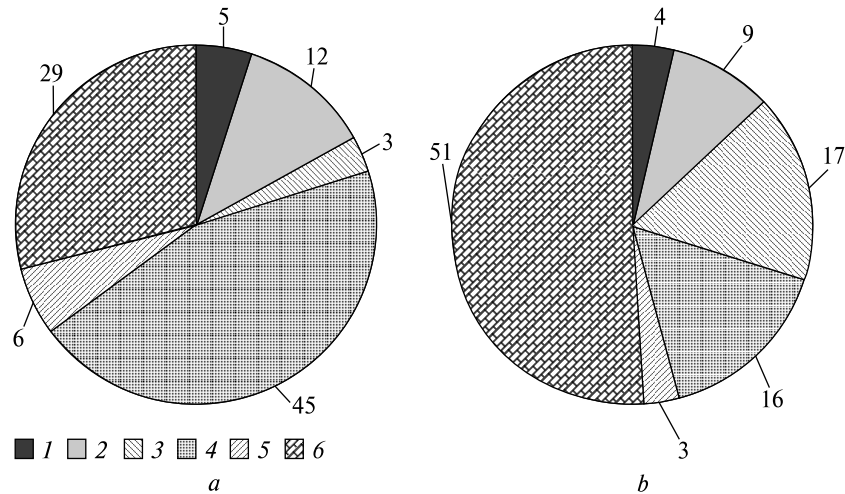


Рис. 1. Форми знаходження важких металів (*a* — Cu, *b* — Ni) у ґрунтах м. Шостка під впливом ПАТ "Шосткинський ЗХР", %: 1 — водорозчинна; 2 — легкообмінна; 3 — пов'язана із карбонатами; 4 — пов'язана з оксидами Mn і Fe; 5 — пов'язана з органічною речовиною; 6 — важкорозчинна

Fig. 1. Forms of heavy metals (*a* — Cu, *b* — Ni) in Shostka soils under the influence of Public Joint-Stock Company *Shostka Chemical Reagents Plant*, %: 1 — soluble, 2 — readily exchangeable, 3 — associated with carbonates, 4 — associated with Mn and Fe oxides, 5 — associated with organic matter, 6 — insoluble

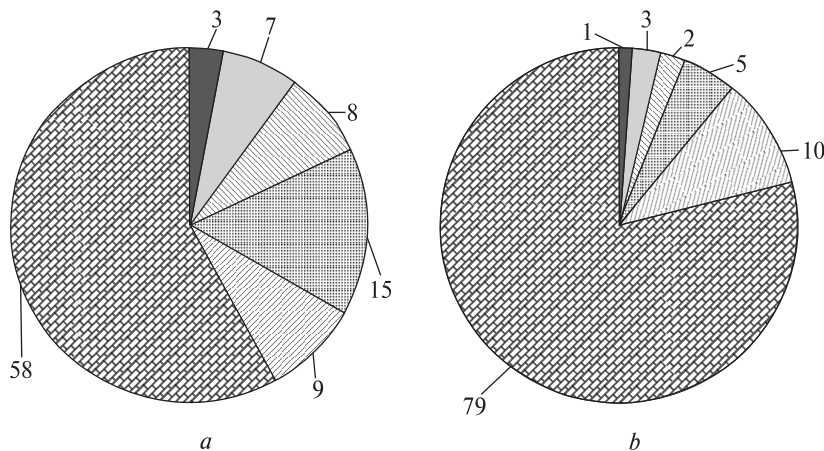


Рис. 2. Форми знаходження важких металів (*a* — Cu, *b* — Ni) у ґрунтах ландшафтного заказника "Богданівський". Умов. познач. див. на рис. 1

Fig. 2. Forms of heavy metals (*a* — Cu, *b* — Ni) in soils of nature landscape reserve *Bogdanivskyi*. Legends to look on Fig. 1

Рис. 3. Форми знаходження важких металів (*a* — Zn; *b* — Ni) у ґрунтах під впливом підприємств чорної металургії (Маріупольська ділянка). Умов. познач. див. на рис. 1

Fig. 3. Forms of heavy metals (*a* — Zn; *b* — Ni) in the soils under the influence of enterprises of ferrous metallurgy (Mariupol plot). Legends to look on Fig. 1

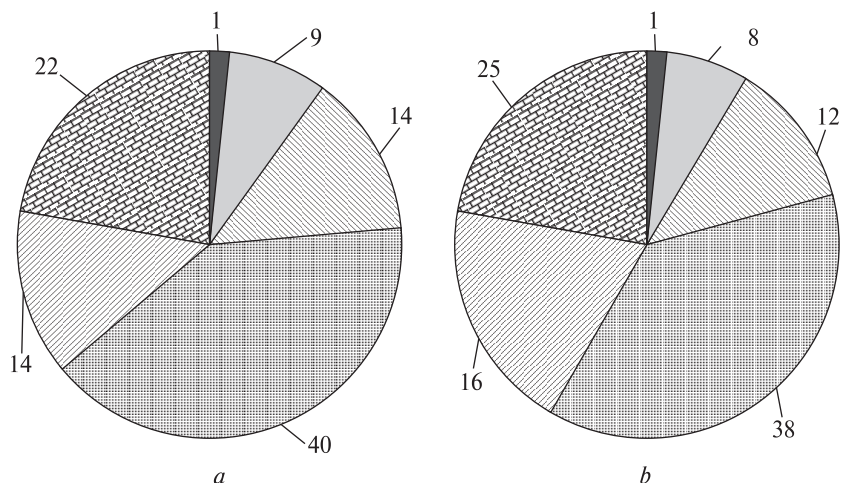


Рис. 4. Форми знаходження важких металів (а — Zn; б — Ni) у ґрунтах фонові ділянки (с. Мелекіне). Умов. познач. див. на рис. 1

Fig. 4. Forms of heavy metals (a — Zn; b — Ni) in soils of the background areas (Melekine vil.). Legends to look on Fig. 1

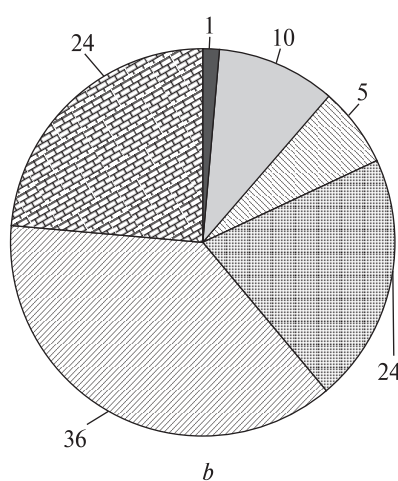
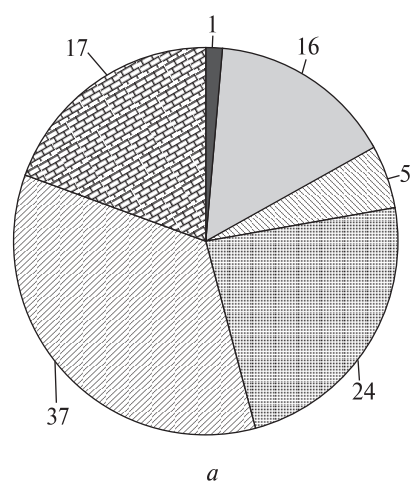
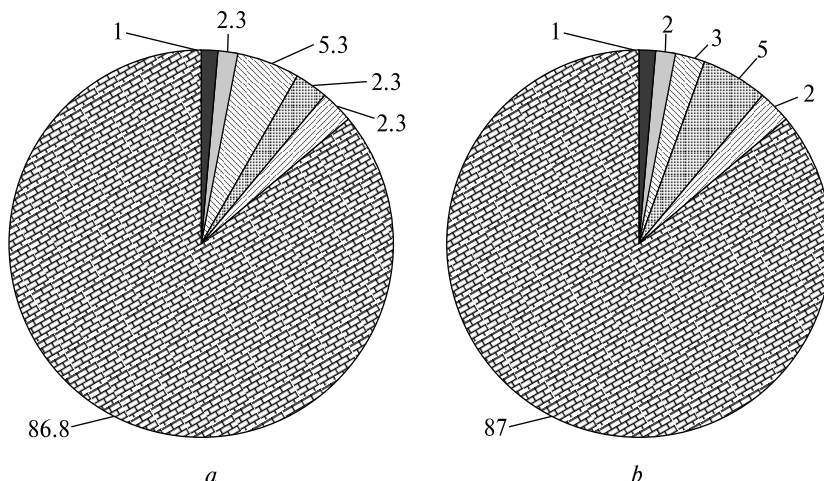
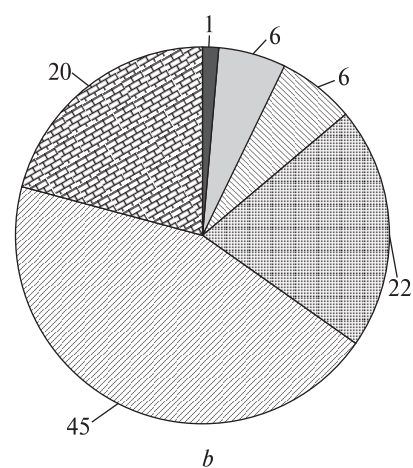
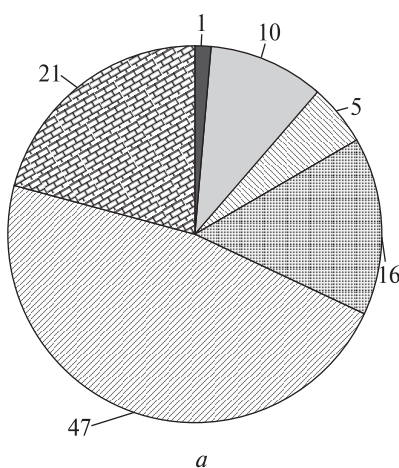


Рис. 5. Форми знаходження важких металів (а — Cu, б — Ni) у ґрунтах Київського мегаполісу під впливом заводу "Радикал". Умов. познач. див. на рис. 1

Fig. 5. The forms of the heavy metals (a — Cu, b — Ni) in the soils under the influence Kyiv plant "Radical". Legends to look on Fig. 1

Рис. 6. Форми знаходження важких металів (а — Cu, б — Ni) у ґрунтах лісопаркової зони Київського мегаполісу. Умов. познач. див. на рис. 1

Fig. 6. Forms of heavy metals (a — Cu, b — Ni) in the soils of forest-park zone of Kyiv megapolis. Legends to look on Fig. 1



ній формі (важкорозчинній) — Ni > Cr > Co > Zn > Cu > Pb.

У техногенно забруднених ґрунтах на частку водорозчинної та легкообмінної форм припадає 10–17 %, на фоновій ділянці (заказник "Богданівський") частка рухомої форми зменшується в 2–3 рази та складає 4–10 %.

На важкорозчинну форму припадає 28–51 % (у техногенно забруднених ґрунтах). Метали фіксуються у кристалічній гратці мінералів. Вони можуть бути вилучені у результаті руйнування мінералів. На фоновій ділянці на важкорозчинну форму припадає 58–79 % (рис. 1, 2).

Розподіл важких металів за формами знаходження у ґрунтах м. Маріуполь представлено на рис. 3.

Частка водорозчинних та легкообмінних форм важких металів у ґрунтах Маріупольської ділянки (ПРАТ "ММК ім. Ілліча") зменшується в ряду: $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. Частка форм важких металів, пов'язаних із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, і з органічною речовиною в ґрунтах зменшується в ряду: $Pb > Cu > Zn > Ni > Cr$. За зменшенням частки фіксованих форм важких металів у ґрунтах можна побудувати ряд: $Cr > Ni > Cu > Zn > Pb$.

На фоновій ділянці важкі метали розподіляються так: с. Мелекіне — у іонообмінній формі (водорозчинних та легкообмінних) — $Pb > Zn > Ni > Cr > Cu$; у формі, пов'язаній із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, і з органічною речовиною — $Pb > Ni > Cu > Cr > Zn$; у фіксованій формі — $Cr > Zn > Cu > Ni > Pb$.

У техногенно забруднених ґрунтах м. Маріуполь частка водорозчинної та легкообмінної форм становить 8–10 %, на фоновій ділянці (с. Мелекіне) частка рухомої форми зменшується у 4–6 разів. На важкорозчинну форму у техногенно забруднених ґрунтах припадає 38–40 %, на фоновій ділянці — 88 % (рис. 3, 4).

Такі ж ряди були побудовані і для ґрунтів Київського мегаполісу (рис. 5, 6). Частка водорозчинних та легкообмінних форм важких металів зменшується в ряду: $Cu > Zn > Pb > Ni > Hg > Cd$. Частка форм важких металів, пов'язаних із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, та з органічною речовиною в ґрунтах зменшується в ряду: $Pb > Zn > Cu > Ni > Hg > Cd$. За зменшенням частки важкорозчинних форм важких металів у ґрунтах можна побудувати ряд: $Pb > Cu > Zn > Ni > Hg > Cd$.

На фоновій ділянці Лісопаркова зона важкі метали розподіляються так: у іонообмінній формі (водорозчинних та легкообмінних) — $Zn > Cu > Pb > Ni$; у формі, пов'язаній із карбонатами, з оксидами Mn та Fe, і з органічною речовиною — $Pb = Ni > Cu > Cr > Zn$; у важкорозчинній формі — $Cu > Ni > Zn = Pb$.

Найбільша частка металів у ґрунтах досліджуваних територій пов'язана з органічною речовиною (34–44 %, а у лісопарковій зоні збільшується до 52 %). Вміст важких металів, сорбованих оксидами та гідроксидами Mn і Fe, складає 18–28 % від загального вмісту. На важкорозчинну форму припадає 16–33 %, на іонообмінну — 6–18 %. У цій формі метали легко

поглинаються рослинами та можуть потрапляти до ґрунтових вод завдяки механізму іонного обміну. Найбільш рухомими та доступними для рослин в ґрунтах є водорозчинні форми важких металів, тобто частка іонів металів, що надійшли у ґрунтовий розчин.

Рухомість Cu, Pb, Zn, Ni у техногенних ґрунтах становить 10–18 %, у лісопаркових зонах — 6–12 %. Ni і Pb мають меншу рухомість, ніж Cu і Zn. У більшості випадків спостерігається збільшення рухомості важких металів за підвищення їх валового вмісту у ґрунтах.

Висновки. Вивчено вміст і форми знаходження важких металів у ґрунтах м. Шостка (Сумська обл.), м. Маріуполь (Донецька обл.) та Київського мегаполісу. Найбільш забрудненими є ґрунти м. Маріуполь (високий небезпечний рівень забруднення). Території м. Шостка та м. Київ характеризуються в середньому помірно-небезпечним рівнем забруднення важкими металами. Встановлено характерні техногенні геохімічні асоціації важких металів для досліджуваних територій: для м. Шостка характерна асоціація $Pb > Ni > Cr > Co > Ag > Cu$; для м. Маріуполь — $Pb > Cu > Zn > Cr > Mn$; для м. Київ — $Cu > Pb > Zn > Ni > Cr$.

Фізико-хімічні показники техногенно забруднених ґрунтів змінюються у порівнянні із фоновими територіями. Рухомість важких металів у техногенно забруднених ґрунтах збільшується, порівняно із фоновими ґрунтами, що призводить до інтенсивної міграції елементів у суміжні середовища.

У техногенно забруднених ґрунтах міст Шостка, Маріуполь, Київ частка рухомої форми становить 8–17 % (у техногенно забруднених ґрунтах) від загального вмісту, саме ця форма є найбільш рухомою та доступною для рослин. Частка рухомої форм у ґрунтах фонових ділянок складає 1–10 % від загального вмісту, форми, пов'язаної із карбонатами — 3–17 % у техногенно забруднених ґрунтах та 2–8 % на фонових ділянках. Частка форми, пов'язаної з оксидами Mn у ґрунтах під впливом техногенного навантаження складає 17–47 %, а у фонових — 2–22 %. У техногенно забруднених ґрунтах частка форми, пов'язаної з органічною речовиною, змінюється у широких межах та становить 3–44 % від загального вмісту, на фонових ґрунтах — 2–52 %. Частка вмісту важкорозчинної форми у ґрунтах, що підлягають техногенному впливу, становить 16–51 %, для фонових ґрунтів цей показник становить 20–88 %.

ЛІТЕРАТУРА

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1970. — 487 с.
2. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб. — К. : Держспоживстандарт України, 2005. — 9 с. — [Електрон. ресурс]. — Режим доступу : <http://normativ.com.ua/types/tdoc16025.php>
3. Жовинський Е.Я., Кураєва І.В. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. — Киев : Наук. думка, 2002. — 213 с.
4. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. — К. : НВП Інтерсервіс, 2012. — 100 с.
5. Жовинський Е.Я., Кураєва І.В., Крюченко Н.О. Построение эколого-геохимических карт по показателям подвижности химических элементов (на примере Киевской области) // Прикладная геохимия (Москва, Россия). — 2004. — С. 284—289.
6. Кураєва І.В. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах техногенно-загрязненных территорий // Минерал. журн. — 1997. — 19, № 6. — С. 53—57.
7. Кураєва І.В., Матвиенко А.В. Лито-геохимические особенности распределения тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах города Шостка // Modern Science. — 2015. — № 2. — С. 153—160.
8. Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. — М. : Недра, 1989. — 325 с.
9. Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долін В.В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 48—59.
10. Самчук А.И., Кураєва І.В., Єгоров О.С. Важкі метали в ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. — К. : Наук. думка, 2006. — 108 с.
11. Самчук А.И., Маничев В.И., Кураєва І.В. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах техногенно загрязненных территорий на примере Артемовского и Днепропетровского металлургических комбинатов // Поисковая и экологич. геохимия. — 2004. — № 4. — С. 11—14.

Надійшла 01.09.2016

REFERENCES

1. Arinushkina, E.V. (1970), *Guide to Chemical analysis of soil*, Moscow Univ. Press, Moscow, RU, 487 p.
2. (2005), DSTU 4287:2004, *The quality of the soil. Sampling*, Kyiv, UA, 9 p., available at: <http://normativ.com.ua/types/tdoc16025.php>
3. Zhovinsky, E.Ya. and Kuraieva, I.V. (2002), *Geochemistry of heavy metals in soils of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 213 p.
4. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2012), *Geochemistry of environmental objects the Carpathian biosphere reserve*, Interservis, Kyiv, UA, 100 p.
5. Zhovinsky, E.Ya., Kuraieva, I.V. and Kryuchenko, N.O. (2004), *Prikladnaya geohimiya*, Moscow, RU, pp. 284-289.
6. Kuraieva, I.V. (1999), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 19, No 6, Kyiv, UA, pp. 53-57.
7. Kuraieva, I.V. and Matvienko, A.V. (2015), *Modern Science*, Vol. 2, Prague, pp. 153-160.
8. Saet, Yu.E., Revich, B.A. and Yanin, E.P. (1989), *Environmental Geochemistry*, Nedra, Moscow, RU, 325 p.
9. Samchuk, A.I., Bondarenko, G.N. and Dolin, V.V. (1998), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 20, No 2, Kyiv, UA, pp. 48-59.
10. Samchuk, A.I., Kuraieva, I.V. and Yegorov, O.S. (2006), *Heavy metals in soils Ukrainian Polissya and Kyiv megapolis*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 108 p.
11. Samchuk, A.I., Manichev, V.I. and Kuraieva, I.V. (2004), *Search and Environmental Geochemistry*, Vol. 4, Kyiv, UA, pp. 11-14.

Received 01.09.2016

А.И. Самчук, И.В. Кураева,
Ю.Ю. Войтюк, А.В. Матвиенко, К.В. Вовк

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: Aleksandramatvi@gmail.com

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ ГОРОДСКИХ АГЛОМЕРАЦИЙ

Проведено еколого-геохімічне дослідження техногенно забруднених територій г. Шостка (Сумська обл.), г. Маріуполь (Донецька обл.) і Київського мегаполіса. Території міст знаходяться під впливом різних видів промисловості. Метою дослідження було визначення форм знаходження важких металів в природних і техногенно змінених ґрунтах під впливом підприємств хімічної промисловості (на прикладі г. Шостка), чорної металургії (на прикладі г. Маріуполь) і великих міських агломерацій (г. Київ). Забрудненість ґрунтів важкими металами призводить до змін їх фізико-хімічних властивостей: $C_{орг}$, рН, сумми обмінних катіонів і коефіцієнта буферності. В техногенно змінених ґрунтах зменшується вміст органічної речовини, порушується природне рівноважне рН поверхнього шару ґрунту, а також ємкість катіонного обміну. В результаті цих процесів буферна здатність ґрунтів стає низькою. Сумарний по-

казатель загрязнения почв (Z_c) г. Мариуполь меняется в пределах от 3 до 591 при среднем значении 43. Уровень загрязнения территории города по Z_c относится к опасной категории загрязнения. Техногенная геохимическая ассоциация характерная для города: $Pb > Cu > Zn > Cr > Mn$. Показатель суммарного загрязнения тяжелыми металлами достигает максимальных значений в районе промышленных предприятий г. Шостка. Этот показатель равен 170 у цеха по производству гидрохинона ОАО "Шосткинский завод химических реактивов". Таким образом, территория находится под влиянием интенсивных техногенных нагрузок. Выделена такая техногенная геохимическая ассоциация: $Pb > Ni > Cr > Co > Ag > Cu$. Территория г. Киев характеризуется в среднем умеренно опасным уровнем загрязнения тяжелыми металлами с максимальным показателем Z_c 80 на территории под влиянием ОАО "Завод по переработке отходов "Энергия". Характерная геохимическая ассоциация территории Киева: $Cu-Pb-Zn-Ni-Cr$. Доля подвижной формы (водорастворимой и легкообменной) тяжелых металлов в почвах Мариупольского участка уменьшается в ряду $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. Доля подвижной формы тяжелых металлов в почвах г. Шостка — $Zn > Pb > Co > Cu > Ni > Cr$, Киевского мегаполиса — $Cu > Zn > Pb > Ni > Hg > Cd$. Выполненные исследования могут быть использованы для прогнозирования экологической обстановки и обоснования конструктивных мер для решения прикладных задач восстановления естественного фона техногенно загрязненных почв.

Ключевые слова: тяжелые металлы, формы нахождения, метод постадийных вытяжек, подвижность, суммарный показатель загрязнения, геохимическая ассоциация.

*A.I. Samchuk, I.V. Kuraieva,
Yu.Yu. Voitiuk, A.V. Matvienko, K.V. Vovk*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: Aleksandramatvi@gmail.com

THE FORMS OF HEAVY METALS IN TECHNOGENICALLY POLLUTED SOILS OF URBAN AGGLOMERATIONS

The conducted ecological and geochemical studies of technogenically contaminated territories of Shostka city (Sumy region), the city of Mariupol (Donetsk region) and megapolis Kyiv. Different types of industries and vehicles influence the city area. The aim of this study was to determine the forms of heavy metals in natural and technologically modified soils under the influence of the chemical industry (for example Shostka city), steel (for example Mariupol city) and large urban agglomerations (Kyiv). Soil contamination by heavy metals leads to changes in their physical and chemical properties: the C_{org} , pH, cation exchange amount and ratio of buffering are disturbed. In technogenically modified soils the content of organic matter decreases, the natural equilibrium of pH of the surface layer of soil is disturbed, as well as the cation exchange capacity. The total rate of soil contamination of Mariupol city varies from 3 to 591, with a mean rate — 43. The level of pollution in the city for the average values of Z_c belongs to the category of dangerous contaminations. Technological geochemical association is typical of the city and is $Pb > Cu > Zn > Cr > Mn$. The value of total pollution by heavy metals reaches maximum values near the industrial enterprises of Shostka city. Near the workshop for the production of hydroquinone the index of total pollution reaches its maximum value (170). The city area is under intense anthropogenic load. Distinguished technogenic geochemical association: $Pb > Ni > Cr > Co > Ag > Cu$. Kyiv territory is characterized by an average moderately dangerous levels of pollution by heavy metals with the highest index of 80 total pollution in the areas under the influence of the Open Joint Stock Company *Waste Processing Plant "Energy"*. Typical geochemical association in the city of Kyiv is $Cu-Pb-Zn-Ni-Cr$. The proportion of mobile forms of heavy metals in the soils of Mariupol city reduced in number, % — $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr$. The proportion of mobile forms of heavy metals in soils of Shostka city is reduced in number, %: $Zn > Pb > Co > Cu > Ni > Cr$. The proportion of mobile forms of heavy metals in soils of the Kiev megapolis reduced to a series, %: $Cu > Zn > Pb > Ni > Hg > Cd$. The investigations could be used to predict environmental conditions and substantiation of structural measures to restore natural background of technogenically contaminated soils.

Keywords: heavy metals, forms of occurrence, stepwise method extracts, mobility, total pollution index, geochemical association.