

ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА СЕЛЕНУ У ҐРУНТАХ ПІВДЕННО-ПРИСИВАСЬКОЇ АКУМУЛЯТИВНОЇ РІВНИНИ (УКРАЇНА)

Е.С. Попенко, А.І. Самчук, Т.В. Огар, О.П. Красюк

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, просп. Палладіна, 34, Київ, Україна,
E-mail: popenko-ed@i.ua*

Наведено результати дослідження вмісту та розподілу важких металів та селену у ґрунтах Південно-Присиваської акумулятивної рівнини України. Розраховано ступінь забрудненості територій з інтенсивним техногенним навантаженням (спостерігається перевищення отриманих значень, у порівнянні з фоновими, у 5–10 разів). Проведено дослідження вмісту селену у ґрунтах дослідної території.

Есенціальність селену для людини встановлена в середині минулого століття. До організму селен надходить у складі продуктів тваринного і рослинного походження. У продуктах Se знаходиться у двовалентній органічній формі, у тваринних переважно у складі селеноцистеїну, у рослинних – селенометіоніну. Підвищене надходження селену з навколишнього середовища до організму людини здебільшого пов'язане з наслідками антропогенної діяльності. Так, накопичення селену спостерігається в зоні золоотвалів Донбасу.

Селен виявлено майже у всіх геологічних породах: у магматичних його вміст сягає 0,05 мг/кг, найменша концентрація відома в осадових породах – пісковиках та вапняках. У регіонах сучасного та давнього вулканізму осадові породи та ґрунти збагачені селеном. Так, у сланцях і глинах його вміст, в середньому, становить $6 \times 10^{-5}\%$ [7].

Вміст селену за зростанням дозволяє розташувати осадові породи у такий ряд: доломіти, вапняки – піщаники – глинисті осади, сланці (від 0,03 до 0,6 мг/кг) [7].

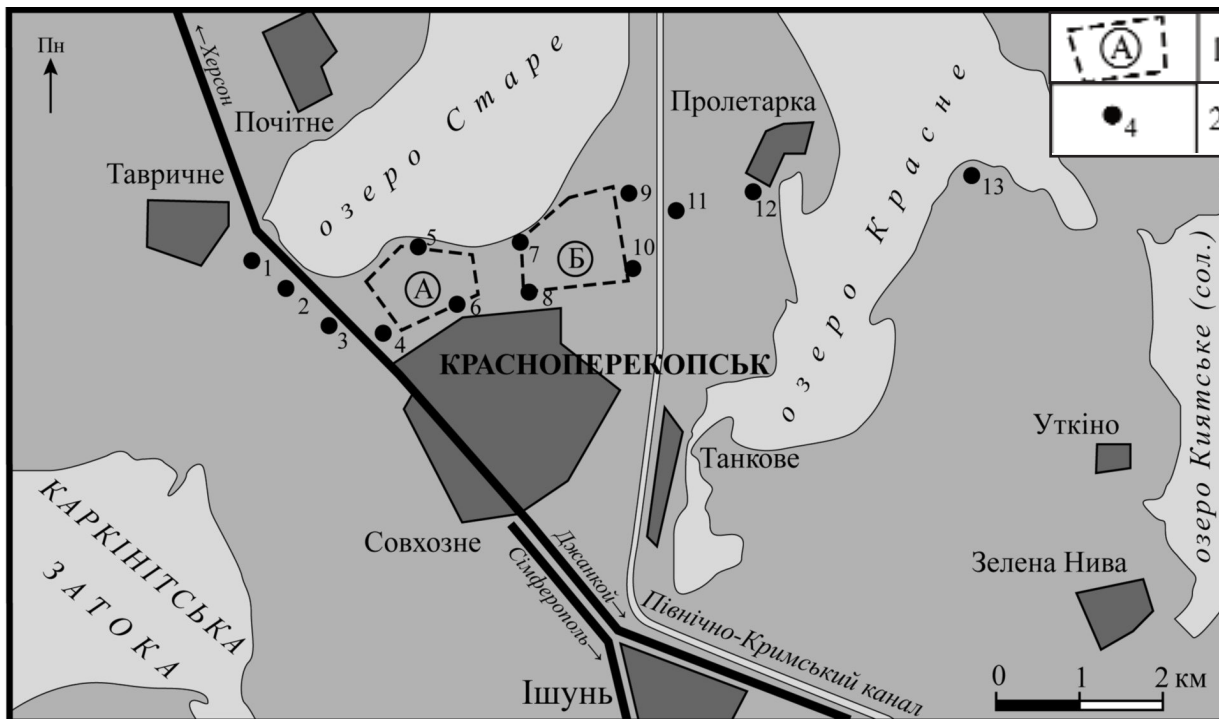
У районах із вологим кліматом селен окиснюється ґрунтовим розчином і виноситься із ґрунту. Для досліджуваної території характерні супераквальні ландшафти, де відбувається част-

кове відновлення, відкладення у ґрунтах та накопичення у рослинах хімічних елементів.

Вміст селену в організмі може змінюватися за умов впливу негативних чинників навколишнього середовища. Дія іонізуючої радіації низької інтенсивності, хронічна інтоксикація сполуками ртуті та кадмію, надмірне надходження до організму міді та арсену створюють умови для розвитку селенодефіциту. Достовірне зниження концентрації селену в сироватці крові зареєстровано у працівників небезпечних виробництв, коли спостерігається підвищене навантаження на антиоксидантні системи [1].

Мета нашого дослідження – визначення особливостей розподілу важких металів та селену у ґрунтах Південно-Присиваської акумулятивної рівнини.

Об'єкти дослідження. Об'єктами досліджень стали ґрунти промислової зони міста Красноперекіпськ та території прилеглих сіл, розташованих на рівнинно-низовинній частині Причорноморської западини в межах Криму. Представлені однією морфоскульптурою – Південно-Присиваською акумулятивною рівниною, яка є пониженою лесовою рівниною на неогенових відкладах з абсолютними відмітками поверхні 0–20 м і досить потужною товщею четвертинних континентальних відкладів. Поверхня рівнини порушується неглибокими річковими долинами і балками, які



Оглядова схема району досліджень (м. Красноперекопськ): 1 – межа промислових підприємств: А – ТОВ "Бром"; Б – ТОВ "Кримський содовий завод"; 2 – точки відбору проб ґрунтів

мають пологі схили. З півночі та північного сходу рівнину омивають води затоки Сиваш, де утворилася система дрібних заток, мисів, півострів. У гирлах річкових долин і балок спостерігаються сезонні і лиманні озера. Розвинені пересипи і коси, найбільша серед яких – Арабатська стрілка, що відокремлює Сиваш від Азовського моря.

Оглядова схема району досліджень представлена на рисунку. Зразки під номером 1–4 відібрані неподалік автомагістралі та кислотонакопичувача м. Красноперекопськ. Відбір зразків 5–10 провели у промисловій зоні міста поблизу заводів ТОВ "Бром" та ТОВ "Кримський содовий завод". Решту зразків відібрано з території прилеглих сіл.

Методи дослідження. Для проведення досліджень нами були використані основні аналітичні методи: спектральний аналіз – для визначення мікроелементного складу ґрунтів, атомно-абсорбційний – для визначення рухомих форм важких металів та метод *ICP-MS*. Для встановлення рівнів забруднення досліджуваних територій використано показники вмісту хімічних елементів у ґрунтах та ряд коефіцієнтів.

Для розчинення ґрунтів використали HCl , HNO_3 , HF (ос. ч.), які додатково очищали, використовуючи систему *SUBBOILING*. Воду із опором 18,2 М/ом одержували за допомогою системи *DIRECT-3* фірми *MILLIPORE*. Для побудови калібрувальних графіків застосовували стандартні

розчини елементів *FLUKA* фірми *SIGMA OLDRICH* (Швейцарія), а також стандартні зразки, виготовлені у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України. Розчинення проб ґрунтів проводили в МХ (мікрохвильовій) печі фірми *ETHOS MILISTONE* (Італія). Робоча частота МХ випромінювання – 2450 МГц, максимальна потужність – 1600 Вт.

Значення температури і часу розкладу під час проходження реакції в автоклавах встановлено та проконтрольовано за допомогою керамічного сенсора з тефлоновим покриттям, керування здійснюється через термінал із монітором *GA 640–480*.

Вміст селену та важких металів визначали за допомогою мас-спектрометра *ICP-MS ELEMENT-2* (Німеччина), похибка вимірювань $\delta \leq 3\%$ згідно з Додатком до свідоцтва про атестацію № ПТ-0347/01). Як внутрішній стандарт використовували ^{115}In , а зовнішній – стандартні зразки ґрунтів СДПС-2, СДПС-1 (дерново-підзолисті зразки ґрунтів). Для побудови калібрувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів фірми *Sigma-Oldrich* (Швейцарія), а також стандартні зразки, виготовлені у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України.

Аналітична схема розкладання ґрунтів. Метод базується на розкладанні проб у суміші хлористоводневої, азотної, фтористоводневої і хлорної кислот в МХ печі. Наважку проби 0,1–0,2 г поміщали

до автоклава із фторопласту та доливали 10 мл хлористоводневої, 2 мл хлорної та 2 мл фтористоводневої кислот. Тefлонова посудина має бути при цьому заповнена менш ніж на половину. Посудину щільно закривали кришкою і поміщали ротор в МХ піч, яку нагрівали до 210 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклава його розкривали, обмивали кришку посудини водою і повністю випаровували розчин для вилучення фтор-іона. Вологий залишок розчиняли в 10 мл хлористоводневої кислоти (1 : 1), переливали розчин у мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки водою [10].

Характеристика району досліджень. У геологічній будові Кримського півострова беруть участь різні за віком відклади – палеозойські, тріасові, юрські, крейдові, палеогенові, неогенові та четвертинні. Умови їх накопичення, літологічний склад, участь у геологічній історії визначають морфологічні особливості рельєфу, конфігурацію берегів, напрямок і глибину ерозійних систем, умови залягання і рух підземних вод.

Рівнинний Крим є частиною епігерцинської платформи. На дислокованих палеозойських породах (фундамент) залягає осадовий чохол, що починається відкладами нижньої крейди, іноді юри. Четвертинні відклади, широко розвинені на території Криму, дуже різноманітні за віком, генезисом і літологічним складом. Еолово-делювіальні утворення представлені лесовидними суглинками, супісками і глинами потужністю до 30 м. Мають суцільне поширення в Присиваській рівнині.

У Рівнинному Криму в породах осадового чохла спостерігаються пологі, платформного типу структури: Сімферопольська меридіональна антекліза, Альмінська синекліза, Новоселівське підняття, Північно-Сиваський, Білогірський і Індольський прогини.

Північно-Сиваський прогин є східній гілкою Причорноморської западини. Вісь прогину проходить через Каркінітську затоку, Перекопський перешийок і далі по Сивашу. Прогин асиметричний; північна частина, що лежить на докембрійському фундаменті, дуже плоска. Південна частина прогину ускладнена складками широтного простягання, добре вираженими на північ від Новоселівського підняття.

Результати та їх обговорення. Досліджено вміст важких металів та селену у ґрунтах промислової території міста Красноперекопськ Південно-Присиваської акумулятивної рівнини. Для аналізу було відібрано проби у 13 точках. Ґрунти представлені лесовидними супісками та суглинка-

ми. На даній території простежується певна закономірність щодо співрозмірності рівнів забруднення з такими кількісними показниками, як фоновий вміст елементів, ГДК валового вмісту та ГДК вмісту елементів у рухомій формі.

Ступінь забрудненості території визначено за такими показниками.

Коефіцієнт концентрації K_{ci}

$$K_{ci} = \frac{C_{vi}}{C_{fi}}$$

де C_{vi} й C_{fi} – валовий й фоновий вміст i -го хімічного елементу в ґрунті.

Сумарний показник забруднення Z_c [7]:

$$Z_c = \sum_{j=1}^n K_{cj} - (n-1)$$

де K_c – коефіцієнт концентрації хімічного елементу в ґрунті (> 1); n – число значень K_c , що додаються.

Коефіцієнти небезпеки K_n :

$$K_n = \frac{C_{vi}}{ГДК_{vi}}$$

де C_{vi} – валовий вміст i -го хімічного елемента; $ГДК_{vi}$ – показник ГДК валового вмісту цього хімічного елементу в ґрунті.

Коефіцієнт буферності K_b :

$$K_b = \frac{C\epsilon}{\Delta pH}$$

де $C\epsilon$ – сорбційна ємність ґрунтового поглинального комплексу; ΔpH – зміна рН у системі ґрунт – розчин.

Зазначені коефіцієнти розраховано за отриманими результатами та фоновим вмістом хімічних елементів у ґрунтах [4, 6, 9], а також за нормативними показниками значень ГДК валового вмісту [2, 3, 5, 6] і ГДК рухомих форм [2, 5, 6] забруднювачів у ґрунтах.

Просторовий аналіз диференціації цієї території за сумарним показником Z_c здійснено з використанням програми ArcGIS; оціночна шкала містить такі категорії: рівень забруднення ґрунтів допустимий ($Z_c < 16$), помірно небезпечний ($Z_c = 16-32$), небезпечний ($Z_c = 32-128$), дуже небезпечний ($Z_c > 128$) [10]. Методику визначення коефіцієнта буферності K_b наведено у статті [8]. Було встановлено, що, як правило, чим більшим є вміст гумусових кислот у ґрунті, тим вищими є сорбційна ємність ГПК і коефіцієнт буферності. Для техногенно забруднених ґрунтів відмічено найнижчі

Вміст важких металів та селену в ґрунтах Південно-Присиваської акумулятивної рівнини України

Номер на рисунку	Точка відбору	Mn		Ni		Co		Ti		Mo		Cu		Pb		P		Li		Se		Z _c
		Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	Сві, мг/кг	Кк	
1	Кр-1	400	1	40	1,3	5	6,3	3000	3	3	5	50	2,5	30	2,5	2000	4	30	2,5	733	3,7	21,25
2	Кр-2	400	1	40	1,3	4	5	3000	3	3	5	30	1,5	20	1,7	3000	6	40	3,3	358	1,8	22
3	Кр-3	850	2,1	40	1,3	5	6,3	3500	3,5	4	6,7	40	2	30	2,5	4000	8	20	1,7	190	1	27,04
4	Кр-4	800	2	50	1,6	5	6,3	3000	3	2	3,3	40	2	20	1,7	4000	8	30	2,5	1081	5,4	22,08
5	Кс-1	500	1,3	50	1,6	6	7,5	2000	2	3	5	30	1,5	30	2,5	500	1	40	3,3	247	1,2	19,33
6	Кс-2	500	1,3	60	1,9	8	10	2000	2	3	5	30	1,5	50	4,2	500	1	30	2,5	1337	6,7	30,66
7	Кс-3	800	2	50	1,6	8	10	2000	2	4	6,7	40	2	60	5	500	1	40	3,3	666	3,3	26
8	Кс-4	500	1,3	50	1,6	8	10	2000	2	4	6,7	30	1,5	50	4,2	500	1	50	4,2	673	3,4	26
9	Кс-5	800	2	40	1,3	5	6,3	2000	2	4	6,7	40	2	40	3,3	500	1	40	3,3	698	3,5	21,58
10	Кс-6	600	1,5	50	1,6	8	10	1000	1	4	6,7	30	1,5	40	3,3	500	1	40	3,3	1146	5,7	23,33
11	Кс-7	600	1,5	50	1,6	5	6,3	1500	1,5	3	5	40	2	20	1,7	500	1	30	2,5	298	1,5	15,41
12	Кс-8	800	2	60	1,9	6	7,5	1500	1,5	4	6,7	40	2	30	2,5	800	1,6	30	2,5	553	2,8	20,16
13	Кс-9	400	1	40	1,3	5	6,3	1500	1,5	4	6,7	40	2	30	2,5	1000	2	40	3,3	548	2,7	18,75
	Фон*	400		32		0,8		1000		0,6		20		12		500		12		200		

Примітка. * за фонові показники прийняті параметри умовно чистих територій заповідника Асканія-Нова.

показники сорбційної ємності ГПК (та відповідно низькі значення у порівнянні з аналогічними ґрунтами природних ландшафтів. Для різновидів суглинистих та глинистих ґрунтів, характерних для Південно-Присиваської акумулятивної рівнини, величину K_с визначено в інтервалі від 18 до 30 як для техногенних.

Селен зустрічається в природі в малих кількостях. Підвищений вміст селену відмічається в самородній сірці та сульфідних мінералах, а також у породах, багатих на органічні сполуки – темні сланці, вугілля, де він знаходиться у вигляді комплексних сполук [9]. В осадових породах він пов'язаний з глинистою фракцією, його прекрасно адсорбують глини. В пісковиках та вапняках селен зустрічається менше, в основному в тих, що містять фракції глинистих порід (наприклад, метаморфізовані вапняки Львівської області).

Перевищення фонових показників валового вмісту хімічних елементів, таких як Mn, Ni, Co, Ti, Mo, Cu, Pb, P, Li, Se спостерігається у межах прилеглої території до заводів та автомагістралей. Значення сумарного показника забруднення зростають до 25–30. Тут переважають кобальт, титан, молібден, свинець, літій та селен. Ділянку досліджень промислової частини м. Красноперекоськ можна віднести до помірно небезпечної та частково до небезпечної.

На відстані вже 5 км від джерел забруднення виявлено незначне зменшення сумарного показника забруднення до значень 20–24. Все ще спостерігається перевищення таких елементів як

кобальт, титан, молібден, фосфор, свинець, та селен. Дану ділянку можна віднести до помірно небезпечної.

Накопичення значних концентрацій елементів спостерігається безпосередньо біля підприємств ТОВ "Бром" та ТОВ "Кримський содовий завод" і значно поширюється на прилеглі території. Навіть на відстані 10 км від джерела забруднення в східному напрямку виявлено утричі вищий від середнього вміст важких металів та селену у ґрунті.. А значення сумарного показника забруднення становить 20.

Забруднення території на значній відстані пояснюється кліматичними особливостями даної території. За метеоданими 2010 та 2011 рр. ми побудували рози вітрів: найбільш характерними є Зх. і Пн.-зх. вітри, саме вони зумовлюють перенесення забруднених повітряних мас на значній території.

Результати дослідження вмісту важких металів та селену в ґрунтах Південно-Присиваської акумулятивної рівнини представлені в таблиці, з якої видно, що селен у концентрації, вищій від середньої для ґрунтів, виявлено у всіх точках. В місцях найбільш інтенсивного техногенного навантаження спостерігається перевищення фонових концентрацій у 4–7 разів.

Встановлено, що найбільша концентрація важких металів у ґрунтовому шарі дослідної території, фіксується поблизу промислових підприємств ТОВ "Бром" та ТОВ "Кримський содовий завод". Саме в цих місцях визначено перевищення концентрації Cu в 1,5–2 рази, Pb в 3–5 разів, Ti в

2–3 рази, **Mo** в 5–6,5 разів, **Li** в 3–4 рази (у порівнянні з фоновими для даної території показниками). З віддаленням від підприємств концентрація елементів поступово зменшується.

Значення величини буферності ґрунтів змінюється від 25,74 в точці Кр1 біля автомагістралі, до 40,96 в точці відбору Кс2 на території "Кримського содового заводу". Можна прослідкувати тенденцію зменшення величини буферності із наближенням до промислових об'єктів.

Висновок. Встановлено, що у ґрунтовому шарі дослідної території найбільша концентрація важких металів спостерігається біля промислових підприємств ТОВ "Бром" та ТОВ "Кримський содовий завод". Саме в цих місцях, за результатами аналізу ґрунту встановлено перевищення концентрацій **Cu** в 1,5–2 рази, **Pb** в 3–5 разів, **Ti** в 2–3 рази, **Mo** в 5–6,5 разів, **Li** в 3–4 рази (у порівнянні з фоновими показниками умовно чистої території заповідника Асканія-Нова). Дослідна територія міста Красноперекіпськ та Армянськ більшою

мірою належить до техногеннозміненої зі значним антропогенним навантаженням.

Селен у концентрації, вишій від середньої для ґрунтів, виявлено у всіх точках. У місцях найбільш інтенсивного техногенного навантаження спостерігається перевищення фонових концентрацій у 4–7 разів.

Значні концентрації елементів зафіксовано безпосередньо поблизу підприємств ТОВ "Бром" та ТОВ "Кримський содовий завод", вплив яких поширюється і на прилеглі території. Навіть на відстані 10 км від джерела забруднення виявлено, що вміст важких металів та селену у ґрунті перевищено в середньому утричі. Значення сумарного показника забруднення становлять 20.

Значення величини буферності ґрунтів змінюється від 25,74 біля автомагістралі, до 40,96 на території "Кримського содового заводу". Можна прослідкувати тенденцію зменшення величини буферності із наближенням до промислових об'єктів м. Красноперекіпськ.

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Рош М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Державні санітарні правила та норми. 2. Комунальна гігієна. 2.7. Ґрунт, очистка населених місць, побутові та промислові відходи, санітарна охорона ґрунту. "Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення" ДСанПін 2.2.7.029-99.
3. Малишева Л.Л. Ландшафтно-геохімічна оцінка екологічного стану території. – К.: Ред.-видав. центр "Київський університет", 1998. – 264 с.
4. Методика агрохімічної паспортизації земель сільськогосподарського призначення / За ред. С.М. Рижук, М.В. Лісового, Д.М. Бенцаровського. – Київ, 2003. – 61 с.
5. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91). Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94. – Москва: Госкомсанэпиднадзор, 1995. – 8 с.
6. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности, утвержденные Министерством здравоохранения (№ 1968-79 от 21.02.79, № 25546-82 от 13.05.82 и №3210-85 от 01.02.85 г.).
7. Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
8. Самчук А.І., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. и др. Фізико-хімічні умови формування мобільних форм токсичних металів в почвах // Мінерал. журн. – 1998. – 12, № 2. – С. 48–59.
9. Самчук А.І., Кураєва О.С., Єгоров О.С. та ін. Важкі метали у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу. Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України. – К., 2006. – 108 с.
10. Самчук А.І., Пономаренко О.М., Антоненко О.Г. Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою // Укр. хім. журн. – 2010. – 76, №10. – С. 115–121.

Попенко Э.С., Самчук А.И., Огарь Т.В., Красюк О.П. Особенности распределения тяжелых металлов и селена в грунтах Южно-Присивашской аккумулятивной равнины Украины. Приведены результаты исследований содержания и распределения тяжелых металлов и селена в почвах Южно-Присивашской аккумулятивной равнины Украины. Рассчитаны степень загрязненности территорий с интенсивными техногенными нагрузками (наблюдается превышение полученных значений, по сравнению с фоновыми, в 5–10 раз). Проведено исследование содержания селена в почвах исследовательской территории.

Popenko E.S., Samchuk A.I., Ogar T.V., Krasuk O.P. Peculiarities of heavy metals and selenium distribution in soils of South Sivashskaya accumulative plains of Ukraine. The results of studies on the content and distribution of heavy metals and selenium in soils of South Sivashskaya accumulative plains of Ukraine. Calculated the degree of contamination with heavy technogenic load (observed excess values obtained, compared with background, 5–10 times). The research content of selenium in soil research areas.

Надійшла 12.06.2012.