

# Sunkiųjų metalų migracinės formos Panevėžio miesto įmonių technogeniškai užterštame grunte

Valentinas Kadūnas,  
Alfredas Radzevičius

V. Kadūnas, A. Radzevičius. Heavy metal migration forms in technogenically polluted ground of Panevėžys city enterprises. *Geologija*. Vilnius. 2001. No. 35. P. 23–28. ISSN 1392–110X.

Data on the content of heavy metal (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Co, Mn) migration forms in the ground of the Panevėžys metal processing enterprises are presented. The dependence of this content on the contamination level and depth is analysed.

**Keywords:** heavy metals, migration forms, metal processing enterprises, ground contamination

Received 13 October 2001, accepted 20 October 2001

Valentinas Kadūnas, Alfredas Radzevičius. Institute of Geology, T. Ševčenkos 13, LT-2600 Vilnius, Lithuania

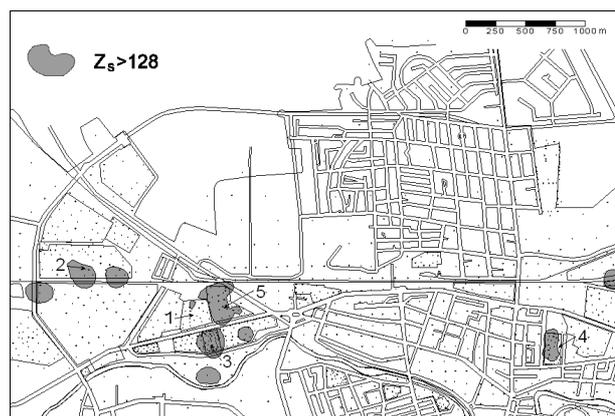
## ĮVADAS

Dirvožemio ar grunto užterštumo sunkiaisiais metais pavojingumas priklauso ne tik nuo bendro jų kiekio, bet ir nuo migracinio judrumo, t. y. galimybės patekti į augalus ir gruntinį vandenį. Išsamiai ištyrus Panevėžio miesto teritorijos grunto užterštumą (Radzevičius ir kt., 1997), paaiškėjo, kad vienos labiausiai užterštų yra metalo apdirbimo gamyklų teritorijos. Šiose teritorijose grunto užterštumas pagal suminio užterštumo rodiklį  $Z_s$  (Jatulienė ir kt., 1998) buvo įvertintas kaip ypač pavojingas ( $Z_s > 128$ ). Toks užterštumo lygis būdingas ir kitų miestų metalo apdirbimo gamykloms (Kadūnas ir kt., 1995). Siekiant tikslesnio užterštumo pavojaus įvertinimo, buvo svarbu nustatyti sunkiųjų metalų migracines formas. Tai leido technogeniškai įvertinti į gruntą patekusių sunkiųjų metalų migracijos per aeracijos zoną ypatumus, taip pat buvo svarbu praktiškai pagrindžiant grunto kokybės gerinimo priemones.

## FAKTINĖ MEDŽIAGA IR DARBO METODIKA

Grunto mėginiai (iš viso 21) buvo paimti Panevėžio miesto „Tiksliosios mechanikos“, „Lietkabelio“, „Auridos“ I ir II aikštelių ir „Metalisto“ įmonių teritorijų zonose, kurios pagal suminio užterštumo rodiklį buvo priskirtos itin pavojingo užterštumo kategorijai (1 pav.). Mėginiai buvo imti iš trijų gylių: 0–10, 20–30 ir 30–40 cm. Analizuota < 1 mm frakcija, kurioje organinės medžiagos kiekis sudarė 4–12,3%. Mėginiuose emisinės spektrinės analizės metodu (spek-

trografas DFS-13, mikrodensitometras DM-100) buvo nustatytas bendras sunkiųjų metalų (Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd) kiekis. Migracinės formos išaiškintos laipsninės ekstrakcijos metodu. I, arba judri migracinė forma, apimanti tirpią vandenyje ir mainų jonų pavidalo metalo dalį, iš mėginio buvo išekstrahuota su amonio acetato tirpalu (1N  $\text{NH}_3\text{COOCH}_3$ ), kurio pH 7. Vėliau ta pati medžiaga buvo užpilama amonio acetato tirpalu (pH 4,8) ir išekstrahuojamos metalų dalys, sorbuotos molio mineralų, karbonatų



1 pav. Tirtų įmonių vieta Panevėžio mieste: 1 – „Auridos“ I aikštelė, 2 – „Auridos“ II aikštelė, 3 – „Metalistas“, 4 – „Lietkabelis“, 5 – „Tikslioji mechanika“.  $Z_s$  – suminio užterštumo rodiklis

Fig. 1. Location of the Panevėžys city enterprises studied: 1, 2 – Aurida, 3 – Metalistas, 4 – Lietkabelis, 5 – Tikslioji mechanika,  $Z_s$  – total index of pollution

ir hidroksidų bei organinių junginių. Tai II migracinė, arba potencialiai judri elementų forma, kuri gali būti įsisavinama augalų, o parūgštėjus aplinkai gali migruoti su vandeniu į gilesnius horizontus. Tirpaluose metalų kiekis buvo matuojamas atominės absorbcinės analizės metodu (analizatorius AAS 1N). III migracinė, arba inertiška metalų forma buvo nustatoma apskaičiuojant skirtumą tarp elemento bendro kiekio ir pirmųjų dviejų migracinių formų sumos. Koncentracijos koeficientai apskaičiuoti naudojant Panevėžio miesto dirvožemio metalų foninį kiekį (Radzevičius ir kt., 1997).

## REZULTATŲ APTARIMAS

**Bendras sunkiųjų metalų kiekis.** Tirtų įmonių teritorijų smėlingo grunto (technogeninio dirvožemio) viršutiniame horizonte (0–10 cm) sunkiųjų metalų bendras kiekis viršijo foninį nuo kelių iki kelių šimtų kartų, vidutiniškai 27,8 karto (1 lentelė). Didžiausiais koncentracijos koeficientais (Kk) pasižymi Cu (12,6–229,6, vidurkis 80), Zn (9,3–75,7, vidurkis 38,8), Cr (1,8–54,5, vidurkis 27,6) ir Ni (2,1–84,7, vidurkis 27,3). Visų gamyklų teritorijų grunto tarša yra polielementinė ir tik „Lietkabelio“ gamyklos teritorijoje vyrauja Cu. Labiausiai gruntas užterštas „Tiksliosios mechanikos“ gamyklos teritorijoje: čia Zn, Cu, Cr, Pb ir Ni kiekis viršija foninį daugiau nei 10 kartų (šių elementų Kk vidurkis yra 33,4). Pagal kaupimąsi viršutiniame grunto sluoksnyje sunkieji metalai rikiuojasi tokia eile: Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Mn>Co. Šios eilės įvairių gamyklų grunto viršū-

niame sluoksnyje yra skirtingos (2 lentelė) ir atspindi technologinių procesų skirtumus bei dėl to vyraujančią vienų ar kitų metalų technogeninę sklaidą. Einant gilyn sunkiųjų metalų kiekis staigiai mažėja (1 pav.) ir 30–40 cm gylyje yra foninio lygio, išskyrus Cu, kurio kiekis ir šiame gylyje beveik visų gamyklų teritorijose viršija foninį. Tai rodo, kad sunkiųjų metalų migracija į gilesnius horizontus vyksta lėtai ir mažai priklauso nuo viršutinės dalies užterštumo lygio. Ypač tai gerai matyti palyginus Zn ir Mn bei Cr ir Co kiekius 0–10 ir 30–40 cm gylyje. Cinko ir chromo kiekis viršutinėje grunto dalyje viršija foninį atitinkamai 38,8 ir 27,6 karto, o Mn ir Co – 4,7 ir 2,4 karto, tačiau abiem atvejais 30–40 cm gylyje visų jų kiekis yra sumažėjęs iki foninio (2 pav., 1 lentelė).

**Sunkiųjų metalų migracinės formos.** Dauguma metalų gamtinėse sąlygose yra pagrindinių alotigeninių ir akcesorinių mineralų izomorfinė priemaiša, todėl jų judrumas yra menkas. Mineralams dūlant išsilaisvinę iš kristalinės gardelės metalų jonai daugiausia yra sorbuojami molio mineralų ir organinės medžiagos dalelių arba su pastarąja sudaro metaloorganinius junginius. Dalis metalų patenka į autigeninius mineralus, ypač hidroksidus, arba migruoja tikrųjų tirpalų pavidalu. Pagal vandens migracijos koeficientą – metalų kiekio vandens sausoje liekanoje ir vandenį talpinančiose uolienose santykį, kuris rodo ir metalų judrumą hipergenezės zonoje (Добровольский, 1983; Перельман, 1989), jie rikiuojasi tokia eile: Zn>Cu>Ni>Pb>Co>Cr.

1 lentelė. Sunkiųjų metalų kiekis Panevėžio įmonių grunte ppm  
Table 1. Values of heavy metals in soil of Panevėžys city enterprises, ppm

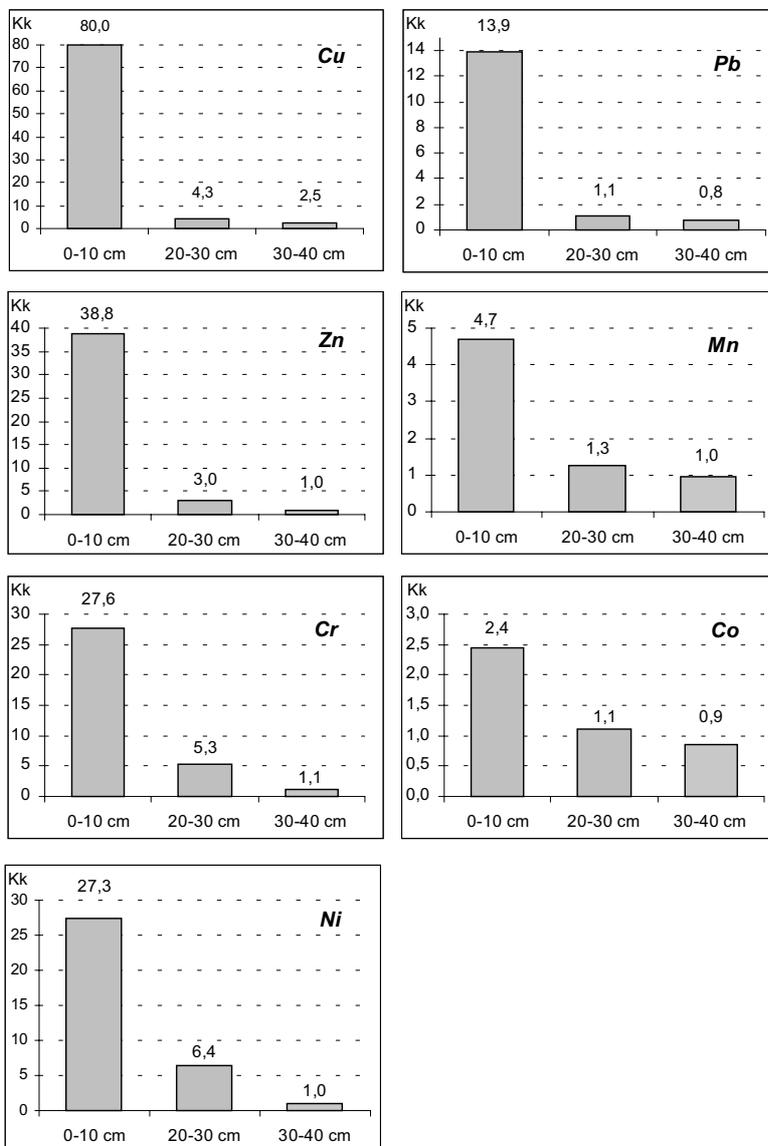
| Įmonė<br>Enterprise                  | Gylis cm<br>Depth, cm | Cu    | Zn   | Pb   | Mn   | Cr   | Co   | Ni   |
|--------------------------------------|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|
| „Auridos“ I aikštelė                 | 0–10                  | 696   | 1152 | 70,9 | 2836 | 1418 | 16   | 1152 |
| „Aurida“ (1st site)                  | 20–30                 | 103,6 | 292  | 39,6 | 490  | 471  | 5,6  | 235  |
|                                      | 30–40                 | 56    | 50,4 | 22,4 | 280  | 35,4 | 5    | 16,8 |
| „Auridos“ II aikštelė                | 0–10                  | 597,3 | 3733 | 116  | 3173 | 746  | 4,6  | 39,2 |
| „Aurida“ (2nd site)                  | 20–30                 | 59,2  | 138  | 20,6 | 345  | 34,3 | 3,9  | 9,4  |
|                                      | 30–40                 | 29,4  | 68,7 | 12,4 | 392  | 28,6 | 1,9  | 11,8 |
| „Metalistas“                         | 0–10                  | 170,4 | 502  | 1088 | 643  | 624  | 5,3  | 454  |
|                                      | 20–30                 | 9,5   | 50,4 | 27   | 494  | 32,3 | 4,7  | 16,2 |
| „Lietkabelis“                        | 0–10                  | 3100  | 1003 | 82,1 | 365  | 62   | 5,3  | 29,2 |
|                                      | 30–40                 | 27,9  | 69,1 | 20,3 | 233  | 35,3 | 4,8  | 16,7 |
| „Tiksliosios mechanikos“             | 0–10                  | 836   | 4086 | 538  | 1207 | 1857 | 21,4 | 185  |
|                                      | 30–40                 | 14,8  | 41,6 | 30,8 | 326  | 47,5 | 4,2  | 11,9 |
| Foninis kiekis*<br>Background value* |                       | 13,5  | 54   | 27,2 | 349  | 34,1 | 4,3  | 13,6 |

\* – Pagal Radzevičius ir kt., 1997.

2 lentelė. Metalų ir jų judrių formų kaupimosi eilės Panevėžio miesto įmonių grunte

Table 2. Accumulation range of metals and their mobile parts in soil of Panevėžys city enterprises

| Įmonė<br>Enterprise                          | Kaupimosi eilės                              | Accumulation range                           |
|--|--|--|
|  | Bendrų metalų kiekių<br>All values of metals | Judrių metalų formų<br>Mobile part of metals |
| „Auridos“ I aikštelė<br>„Aurida“ (1st site)  | Ni>Cu>Cr>Zn>Mn>Co>Pb                         | Pb>Zn>Mn>Co>Cu>Ni>Cr                         |
| „Auridos“ II aikštelė<br>„Aurida“ (2nd site) | Zn>Cu>Cr>Mn>Pb>Co                            | Pb>Mn>Zn>Cu>Co>Ni>Cr                         |
| „Metalistas“                                 | Pb>Ni>Cr>Cu>Zn>Mn>Co                         | Pb>Zn>Mn>Cu>Ni>Co>Cr                         |
| „Lietkabelis“                                | Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Co>Mn                         | Pb>Zn>Cu>Mn>Ni>Co>Cr                         |
| „Tiksliosios mechanikos“                     | Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Co>Mn                         | Pb>Zn>Cu>Mn>Ni>Co>Cr                         |



2 pav. Sunkiųjų metalų kiekio kaita Panevėžio miesto įmonių grunte. (Kk – koncentracijos koeficientas)

Fig. 2. Change of the concentration of heavy metals in soil of Panevėžys city enterprises. Kk – coefficient of concentration

Įvairių vietovių natūralių dirvožemių tyrimai parodė, kad metalų judrių formų kiekis yra mažas ir dažniausiai neviršija kelių procentų (Berrow, Mitchel, 1991; Купаева, 1997; Narwal et al., 1999). Esant technogeninei taršai ir elementų-teršalų sklaidai per atmosferą, į žemės paviršių cheminiai elementai patenka kitomis formomis nei yra gamtoje (Kadūnas, 1998), todėl ir jų migracinių formų tarpusavio santykis yra kitoks.

Tirtų Panevėžio įmonių teritorijų grunte, kaip ir natūraliuose dirvožemiuose, vyrauja inertiška daugumos metalų būvio forma, kuri yra, matyt, susijusi su įvairaus dispersiškumo metalo dulkėmis, atsirandančiomis metalų apdirbant. Judrių ir potencialiai judrių metalų formų absoliutus kiekis yra gerokai išaugęs ir tiesiogiai proporcingas bendram metalų kiekiui grunte (3 lentelė), tačiau jų dalis bendrame kiekyje skirtingų metalų yra nevienoda. Toks sunkiųjų metalų judrių formų kiekio padidėjimas nustatytas ir kitose technogeniškai užterštose vietovėse (Мырлян и др., 1992; Chlopecka et al., 1996). Pagal judrių formų kiekį sunkieji metalai sudaro tokią eilę: Pb>Zn>Mn>Co>Ni>>Cu>Cr. Migracinės eilės skirtingų gamyklų teritorijų grunte yra panašios (2 lentelė) ir tai rodo visais atvejais panašų technogeninės metalų sklaidos pobūdį (vyrauja įvairaus dispersiškumo technogeninių dulkių pernaša per atmosferą). Didžiausias judrių ir potencialiai judrių metalų formų santy-

3 lentelė. **Sunkiųjų metalų skirtingų migracinių formų santykinis kiekis Panevėžio įmonių grunte**  
 Table 3. **Relative values of mobile forms of heavy metals in soil of Panevėžys city enterprises**

| Įmonė<br>Enterprise      | Gylis cm<br>Depth, cm | Cu<br>ppm | Cu1<br>% | Cu2<br>% | Cu3<br>% | Zn<br>ppm | Zn1<br>% | Zn2<br>% | Zn3<br>% | Pb<br>ppm | Pb1<br>% |
|--------------------------|-----------------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| „Auridos“ I aikštelė     | 0–10                  | 696       | 9,3      | 17,0     | 73,7     | 1152,0    | 16,3     | 11,2     | 72,5     | 70,9      | 11,8     |
| „Aurida“ (1st site)      | 20–30                 | 104       | 3,5      | 5,8      | 90,7     | 292,0     | 27,1     | 22,9     | 49,9     | 39,6      | 26,3     |
|                          | 30–40                 | 56        | 0,7      | 0,5      | 98,8     | 50,4      | 21,4     | 19,6     | 58,9     | 22,4      | 46,4     |
| „Auridos“ II aikštelė    | 0–10                  | 597       | 10,1     | 11,9     | 78,0     | 3733,0    | 6,8      | 4,7      | 88,4     | 116,0     | 28,7     |
| „Aurida“ (2nd site)      | 20–30                 | 59,2      | 14,9     | 0,8      | 84,3     | 138,0     | 16,2     | 3,5      | 80,3     | 20,6      | 29,0     |
|                          | 30–40                 | 29,4      | 12,2     | 1,4      | 86,4     | 68,7      | 56,5     | 4,4      | 39,2     | 12,4      | 3,9      |
| „Metalistas“             | 0–10                  | 170,4     | 17,4     | 24,8     | 57,8     | 501,0     | 28,9     | 13,9     | 57,2     | 1089,0    | 14,5     |
|                          | 20–30                 | 124       | 2,1      | 1,1      | 96,8     | 50,4      | 9,5      | 5,2      | 85,3     | 27,0      | 59,3     |
| „Lietkabelis“            | 0–10                  | 3100      | 19,1     | 16,4     | 64,5     | 1003,0    | 21,9     | 12,6     | 65,5     | 82,2      | 28,3     |
|                          | 30–40                 | 27,9      | 7,2      | 0,7      | 92,1     | 65,1      | 23,3     | 13,7     | 63,0     | 20,3      | 70,9     |
| „Tiksliosios mechanikos“ | 0–10                  | 835       | 13,50    | 16,2     | 70,3     | 4086,0    | 5,9      | 5,9      | 88,2     | 539,0     | 7,6      |
|                          | 30–40                 | 14,8      | 24,32    | 2,7      | 73,0     | 41,6      | 67,3     | 32,7     | 0,0      | 30,8      | 46,8     |

| Įmonė<br>Enterprise      | Gylis cm<br>Depth, cm | Pb2<br>% | Pb3<br>% | Mn<br>ppm | Mn1<br>% | Mn2<br>% | Mn3<br>% | Ni<br>ppm | Ni1<br>% | Ni2<br>% | Ni3<br>% |
|--------------------------|-----------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| „Auridos“ I aikštelė     | 0–10                  | 41,0     | 47,1     | 2837,0    | 3,9      | 6,0      | 90,1     | 1152,0    | 3,3      | 2,7      | 94,0     |
| „Aurida“ (1st site)      | 20–30                 | 42,2     | 31,6     | 489,0     | 12,4     | 21,6     | 66,1     | 236,0     | 2,0      | 1,4      | 96,6     |
|                          | 30–40                 | 26,8     | 26,8     | 275,0     | 22,8     | 12,3     | 64,9     | 16,8      | 19,0     | 1,2      | 79,8     |
| „Auridos“ II aikštelė    | 0–10                  | 57,1     | 14,2     | 3173,0    | 3,7      | 7,1      | 89,2     | 39,2      | 8,2      | 14,5     | 77,3     |
| „Aurida“ (2nd site)      | 20–30                 | 71,0     | 0,0      | 392,0     | 18,0     | 21,8     | 60,2     | 11,8      | 21,3     | 18,1     | 60,6     |
|                          | 30–40                 | 18,4     | 77,7     | 345,0     | 7,5      | 7,4      | 85,1     | 9,4       | 6,8      | 1,7      | 91,5     |
| „Metalistas“             | 0–10                  | 29,1     | 56,5     | 644,0     | 9,8      | 14,2     | 76,1     | 454,0     | 8,4      | 18,1     | 73,5     |
|                          | 20–30                 | 40,7     | 0,0      | 494,0     | 14,3     | 15,6     | 70,1     | 16,2      | 29,6     | 10,5     | 59,9     |
| „Lietkabelis“            | 0–10                  | 26,3     | 45,4     | 365,0     | 15,9     | 12,4     | 71,7     | 29,2      | 11,0     | 3,8      | 85,3     |
|                          | 30–40                 | 29,1     | 0,0      | 233,0     | 13,9     | 9,1      | 77,0     | 16,7      | 12,0     | 4,8      | 83,2     |
| „Tiksliosios mechanikos“ | 0–10                  | 14,8     | 77,6     | 1207,0    | 11,9     | 20,2     | 67,9     | 186,0     | 12,7     | 17,4     | 69,9     |
|                          | 30–40                 | 53,2     | 0,0      | 326,0     | 28,9     | 14,1     | 56,9     | 11,9      | 33,6     | 11,8     | 54,6     |

| Įmonė<br>Enterprise      | Gylis cm<br>Depth, cm | Cr<br>ppm | Cr1<br>% | Cr2<br>% | Cr3<br>% | Co<br>ppm | Co1<br>% | Co2<br>% | Co3<br>% |
|--------------------------|-----------------------|-----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| „Auridos“ I aikštelė     | 0–10                  | 1418      | 0,1      | 0,7      | 99,3     | 16,0      | 5,0      | 9,4      | 85,6     |
| „Aurida“ (1st site)      | 20–30                 | 471       | 0,2      | 1,2      | 98,6     | 5,6       | 5,4      | 16,1     | 78,6     |
|                          | 30–40                 | 35,3      | 2,3      | 2,3      | 95,5     | 5,0       | 8,0      | 12,0     | 80,0     |
| „Auridos“ II aikštelė    | 0–10                  | 746,6     | 3,1      | 11,6     | 85,3     | 4,6       | 19,6     | 4,3      | 76,1     |
| „Aurida“ (2nd site)      | 20–30                 | 34,3      | 1,4      | 13,3     | 85,3     | 3,9       | 23,1     | 10,3     | 66,7     |
|                          | 30–40                 | 28,6      | 1,2      | 0,6      | 98,3     | 1,9       | 5,3      | 31,6     | 63,2     |
| „Metalistas“             | 0–10                  | 624,8     | 4,0      | 11,3     | 84,7     | 5,3       | 5,7      | 15,1     | 79,2     |
|                          | 20–30                 | 124       | 1,2      | 0,6      | 98,1     | 4,5       | 4,4      | 8,9      | 86,7     |
| „Lietkabelis“            | 0–10                  | 62        | 0,6      | 4,0      | 95,3     | 5,3       | 15,1     | 5,7      | 79,2     |
|                          | 30–40                 | 35,6      | 1,1      | 0,6      | 98,3     | 4,8       | 6,3      | 4,2      | 89,6     |
| „Tiksliosios mechanikos“ | 0–10                  | 1857      | 1,7      | 3,5      | 94,8     | 21,4      | 9,8      | 26,2     | 64,0     |
|                          | 30–40                 | 47,5      | 5,1      | 11,6     | 83,4     | 4,2       | 21,4     | 7,1      | 71,4     |

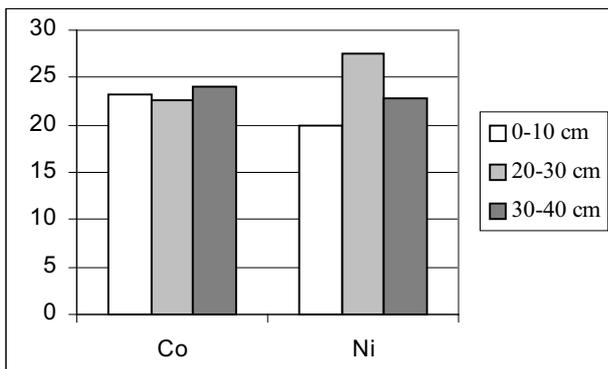
Cu ppm – bendras elemento kiekis ppm. Santykinis kiekis: Cu1 % – judrios formos, Cu2 % – potencialiai judrios Cu3 % – inertiškos.  
 Cu ppm – total value ppm. Relative value: Cu1 % – mobile form, Cu2 % – potentially mobile, Cu3 % – inert.

kinis kiekis nustatytas „Tiksliosios mechanikos“ (Zn, Mn, Ni, Cr) ir „Metalisto“ (Cu, Pb) įmonių grunte (3 lentelė).

Kaip matyti, šios eilės gerokai skiriasi nuo elementų judrumo eilės natūraliose sąlygose ir ypač išaugusiu technogeninio Pb judrumu. Šio elemento jud-

ri ir potencialiai judri forma viršutiniame labiausiai užterštame grunto horizonte vidutiniškai sudaro 51,9%. Toks didelis Pb judrių ir potencialiai judrių formų kiekis gali būti paaiškintas tuo, kad Pb pateko į gruntą ne metalo dulkių, o greičiausiai metalo-organinių junginių pavidalu (kaip tetrametilšvinas)

dėl intensyvaus transporto. Einant gilyn kinta ne tik sunkiųjų metalų kiekis, bet ir migracinių formų tarpusavio santykis. Pagal tai sunkieji metalai gali būti suskirstyti į tris grupes (3 pav.). Pirmajai priklauso Zn, Pb ir Mn, kurių judrių ir potencialiai judrių formų santykinis kiekis einant gilyn didėja. Jų kiekis 30–40 cm gylyje, lyginant su viršutiniu horizontu, padidėja atitinkamai 2,3, 1,4 ir 1,3 karto. Antrosios grupės elementų (Cu ir Cr) šių formų santykinis kiekis einant gilyn mažėja (atitinkamai 2,5 ir 1,3 karto), o Ni ir Co pasiskirstymo dėsningumai nenustatyti.



3 pav. Sunkiųjų metalų judrių formų santykinio kiekio kaita Panevėžio įmonių grunte

Fig. 3. Change of relative migration forms of heavy metals in soil of Panevėžys city enterprises

## IŠVADOS

Metalo apdirbimo įmonių teritorijose sunkieji metalai daugiausia kaupiasi viršutiniame grunto sluoksnyje, o einant į gilyn jų kiekis staigiai mažėja. Esant didelei technogeninei grunto taršai, judrių ir potencialiai judrių metalų formų absoliutus ir santykinis kiekis yra didesnis negu technogeniškai neužterštuose dirvožemiuose, nors ir šiuo atveju daugelio metalų (išskyrus Pb) vyrauja inertiška (greičiausiai metalinė) forma. Tirtų įmonių teritorijų grunte didžiausias judrių formų kiekiais pasižymi Pb ir Zn. Jų santykinis kiekis taip pat didėja einant gilyn. Visa tai rodo, kad tokiose technogeniškai užterštose teritorijose pavojingas ne tik bendras suminis užterštumas, bet ir judrios Pb ir Zn formos. Tai patvirtina išvadą, kad tokių teritorijų gruntas turi būti reikultivuojamas.

## Literatūra

Berrow M. L., Mitchel R. L. 1991. Location of trace elements in soil profiles: total contents of partial-size separates. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh. Earth Sci.* 82(3). 195–209.  
Chlopecka A., Bacon J. R., Wilson M. J., Kay J. 1996. Forms cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *Journal Environmental Quality.* 25(1). 69–79.

Jatulienė N., Juozulynas A., Morkūnienė V., Pivoriūnas A., Dringelienė N. 1997. Dirvožemio užterštumo cheminėmis medžiagomis higieninis vertinimas. Metodiniai nurodymai. Vilnius. 12 p.  
Kadūnas V., Katinas V., Radzevičius A., Taraškevičius R., Zinkutė R. 1995. Metalų apdirbimo įmonių teritorijų grunto užterštumo ekologinis-geocheminis įvertinimas. *Geologijos mokslo pasiekimai – gamtosaugai.* Vilnius. 13–15.  
Narwal R. P., Singh B. R., Salbu B. 1999. Association of cadmium, zinc, copper and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun Soil Sci and Plant Analles.* 30(7–8). 1209–1230.  
Radzevičius A., Budavičius R., Kadūnas V., Katinas V., Tverkutė Z., Zinkutė R. 1997. Panevėžio miesto geocheminis atlasas M 1:25 000. Vilnius–Panevėžys. 18 p., 25 žemėlapiai.  
Kadūnas V. 1998. Technogeninė geochemija. Vilnius: Geologijos institutas, Vilniaus universitetas. 145 p.  
Добровольский В. В. 1983. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. Москва: Мысль. 50–55.  
Перельман А. И. 1989. Геохимия. Москва: Высшая школа. 528 с.  
Мырлян Н. Ф., Настас Г. И., Милкова Л. Н. 1992. Геохимическая трансформация форм нахождения тяжелых металлов в городских почвах. *Вестник Московского университета. Сер. 5. No. 6.* 66–69.

Valentinas Kadūnas, Alfredas Radzevičius

## HEAVY METAL MIGRATION FORMS IN TECHNOGENICALLY POLLUTED GROUND OF PANEVĖŽYS CITY ENTERPRISES

### Summary

During investigations of heavy metal contamination on the territories of metal processing plants in Panevėžys, migration forms of metals have been analysed. Ground samples (21) were taken from three depths (0–10 cm, 20–30 cm and 30–40 cm) in extremely contaminated zones of 5 metal processing plants (Fig. 1). Fraction <1 mm has been analysed. Total content of heavy metals (Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn) was determined in samples by DC Arc ES. Migration forms were determined by the sequential extraction method using ammonium acetate solution (1 N NH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>) pH 7 and 4.8. Metal content in the solution was determined by atomic absorption analysis.

Total heavy metal content in the upper (0–10 cm) horizon of sandy ground (technogenous soil) of the plants investigated exceeded the background several to several hundred times (Table 1). The highest concentration coefficients were observed for Cu (12.6–229.6), Zn (9.3–75.7), Cr (1.8–54.5) and Ni (2.1–84.7). According to accumulation in the upper ground layer, heavy metals can be arranged in the following sequence: Cu>Zn>Cr>Ni>>Pb>Mn>Co. Such sequences are different in the upper ground layer of various enterprises (Table 2), reflecting the influence of different technological processes. In deeper layers heavy metal content suddenly decreases (Fig. 2, Table 1) and at a depth of 30–40 cm is within the background range, except Cu. This shows that heavy

metal migration to the deeper horizons is insignificant and slightly depends on the contamination of the upper part.

For most elements the inert form is prevailing in the ground of the territories of the enterprises investigated. It must be related to metal dust of different dispersion level. The dust appears during metal processing. The absolute amount of mobile and potentially mobile forms is directly proportional to the total content of metals in the ground (Table 3), however, their part in the total amount is different for various metals. According to the amount of mobile forms, heavy metals form the following sequence:  $Pb > Zn > Mn > Co > Ni > Cu > Cr$ .

The relative amount of migration forms changes in the deeper horizons. According to it, the heavy metals can be subdivided into three groups (Fig. 3): I – Zn, Pb and Mn (their relative amount of mobile and potentially mobile forms increases in the deeper horizons), II – Cu and Cr (their relative amount of these forms decreases at greater depth), III – Ni and Co (their relative amount of these forms is more or less constant). This shows that in such technogenically contaminated territories not only total contamination is dangerous, but also extremely dangerous is contamination by mobile forms of Pb and Zn. The ground must be remediated on such territories.

**Валентинас Кадунас, Альфредас Радзевичюс**

#### **МИГРАЦИОННЫЕ ФОРМЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННОМ ГРУНТЕ ПРЕДПРИЯТИЙ Г. ПАНЯВЕЖИС**

##### **Резюме**

В результате исследования загрязнения тяжелыми металлами грунта территории металлообрабатывающих предприятий г. Панявежис (рис. 1) были изучены миграционные формы металлов-загрязнителей. Пробы грунта (21) были взяты в трех местах: на глубине 0–10, 20–30 и 30–40 см, валовое содержание тяжелых металлов было определено эмиссионно-спектральным методом. Подвиж-

ные и потенциально подвижные формы были извлечены методом постадийных экстракций с использованием раствора ацетата аммония ( $1N NH_3COOCH_3$ ) с pH 7 и 4,8. В растворах количество металлов измерялось атомно-абсорбционным методом.

В верхнем горизонте грунта (0–10 см) содержание металлов превышает фоновое от нескольких до сотни раз (табл. 1): Cu (в 12,6–229,6 раза), Zn (9,3–75,7), Cr (1,8–54,5) и Ni (2,1–84,7). По степени накопления в горизонте металлы составляют следующий ряд:

$Cu > Zn > Cr > Ni > Pb > Mo$ .

Для отдельных предприятий эти ряды различаются и это указывает на различия технологических процессов обработки металлов. Вниз по разрезу количество металлов резко уменьшается и на глубине 30–40 см является фоновым (рис. 2). Следовательно, миграция металлов является незначительной и мало зависит от степени загрязнения верхнего горизонта грунта.

В грунте преобладает инертная форма тяжелых металлов, что связано с попаданием в грунт тонкодисперсной металлической пыли при технологических процессах обработки металлов и их сплавов. Содержание подвижных и потенциально подвижных форм металлов прямо пропорционально их валовому содержанию в грунте (табл. 3), но их относительная доля для различных металлов является неодинаковой. По количеству подвижных форм металлы составляют следующий ряд:

$Pb > Zn > Mn > Co > Ni > Cu > Cr$ .

Вниз по разрезу меняется относительная доля подвижных форм металлов. По этому показателю металлы разделены на 3 группы: I – Zn, Pb и Mn, относительная доля подвижных форм с глубиной увеличивается, II – Cu и Cr – уменьшается, III – Ni и Co – остается почти постоянной.

Из вышеизложенного следует, что на техногенно загрязненных территориях опасность загрязнения представляют не только высокий суммарный показатель загрязнения, но и присутствие подвижных форм металлов, особенно Pb и Zn. Такие территории рекомендуется рекультивировать.