

ВПЛИВ ҐРУНТОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА РОЗПОДІЛ ВАЛОВИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ УРБОСИСТЕМ м. ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА

Визначено валовий вміст важких металів у ґрунтах м. Дніпродзержинська, досліджено фізико-хімічних властивості ґрунтів, проаналізовано вплив ґрунтових властивостей на розподіл валових форм важких металів.

Определено содержание тяжелых металлов в почвах г. Днепродзержинска, исследованы физико-химические свойства почв, проанализировано влияние почвенных свойств на распределение валовых форм тяжелых металлов.

The content of heavy metals in soils of Dneprodzerzhinsk, investigated junction of two physical-chemical properties of the soil, the influence of soil properties on the distribution of total forms of heavy metals.

Вступ. Однією з найважливіших функцій ґрунту є його здатність слугувати потужним геохімічним бар'єром для потоку елементів-забруднювачів навколишнього середовища. Ґрунт утримує їх в своїй товщі, при цьому в ньому відбуваються процеси трансформації полютантів. На здатність виконувати ці функції істотно впливають ґрунтові властивості: вміст гумусових речовин, тонкодисперсних часток, кислотно-лужні умови.

На процеси акумуляції у ґрунтах важких металів (ВМ) впливає їх гранулометричний склад, а саме вміст тонкодисперсної фракції [1], тверда фаза якої містить глинисті мінерали, оксиди і гідроксиди заліза, марганцю і алюмінію, органічні й органо-мінеральні сполуки.

Вільні оксиди і гідроксиди заліза акумулюють важкі метали за механізмами співосадження, сорбції і оклюзії, глинисті мінерали – обмінного і безобмінного поглинання [1, 2].

Органічні речовини мають високу катіонообмінну здатність, вони утримують важкі метали за механізмом іонного обміну, хемосорбції, а також шляхом утворення з ними комплексів [1, 2], однак слід зазначити, що стійкість фіксації металів органічною речовиною невелика [3]. За деяких умов ґрунтова органіка, навпаки, впливає на рухливість металів, підвищуючи її [1, 2].

Кислотно-лужні умови впливають на процеси сорбції важких металів твердою фазою ґрунту [1, 4]. Підкислення середовища зазвичай призводить до підвищення рухливості важких металів. На кислотно-лужні умови, в свою чергу, істотно впливають карбонати, які містяться у ґрунтах. Як вже відмічалось раніше, самі карбонати також сорбують велику кількість важких металів [1, 2, 4].

Метою даної роботи є дослідження вмісту важких металів в поверхневому шарі ґрунтів міста та визначення впливу властивостей ґрунтів на просторову неоднорідність вмісту в них важких металів.

Актуальність теми. Розглядаючи питання впливу ґрунтових властивостей на розподіл ВМ у ґрунтах, необхідно враховувати наявність „зворотного

ефекту”, тобто факту впливу надлишку цих металів на динаміку самих властивостей. Внаслідок забруднення ВМ змінюються біологічні і біохімічні властивості ґрунтів – пригнічується мікрофлора і мезофауна, погіршується стан рослинності, що, в свою чергу, впливає на процеси перетворення ґрунтової органіки; відбуваються зміни хімічних і фізико-хімічних властивостей – забруднення важкими металами призводить до зниження рН ґрунту; внаслідок надмірних забруднень суттєво погіршується структура, збільшується щільність, погіршується повітряний, водяний і тепловий режими. Тобто виникає своєрідне замкнене коло, коли погіршення ґрунтових властивостей призводить до зниження здатності ґрунтів протистояти забрудненням (буферності).

Викладення основного матеріалу. Для характеристики ґрунтового покрову щодо вмісту ВМ у кожній урбосистемі відбиралися змішані зразки ґрунтів. Їх відбір і обробка проводилися за загальноприйнятою методикою. Проби відбиралися з глибини 0–10 см способом конверта з площі 20 м².

Розподіл важких металів у ґрунтах м. Дніпродзержинська (табл. 1) характеризується наступними особливостями. Уміст мангану в ґрунтах коливався в значних межах: найбільший вміст цього елемента визначався в зоні дії промислових підприємств, найменший – у ґрунтах Лівобережної зони, а також заплави. Відносно високу концентрацію цього металу в ґрунтах міського парку можна пояснити бризовим переміщенням забруднених повітряних мас, які формуються в межах більш теплої підстилаючої поверхні промислових ландшафтів. Специфічність поведінки мангану в техногенно забруднених ґрунтах проявляється у відносно невеликому його вмісті в ґрунтах міського звалища (683,0 ± 82,96), однак є відомості, що у забруднених ґрунтах цей метал може утворювати від’ємні аномалії [5].

Таблиця 1

Статистичні характеристики вмісту валових форм важких металів у ґрунтах м. Дніпродзержинська

Параметр	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
Середнє, мг/кг	33801	1082	43,07	235,0	25,62	68,42	1,760
Медіана, мг/кг	32599	936	26,3	182,1	18,9	43,8	1,237
Стандартне відхилення, мг/кг	14163	663	41,30	173,4	16,91	56,72	1,23
Максимум, мг/кг	80002	3415	689,3	1285,0	254,1	720,9	11,21
Мінімум, мг/кг	6993	192	3,02	35,6	2,08	1,97	0,375
Коефіцієнт асиметрії	0,45	1,22	2,15	1,52	1,65	1,28	2,17
Коефіцієнт ексцесу	0,30	1,68	4,74	2,82	4,17	1,33	5,62
Коефіцієнт варіації, %	41,9	61,3	95,9	73,8	66,0	82,9	69,8

Купрум майже завжди присутній в комплексі халькофільних елементів у складі аномалій в урбоекосистемах. У результаті проведених досліджень нами було виявлено, що ґрунти міста, за виключенням ґрунтів промислових урбосистем, містять переважно невеликі його кількості. На нашу думку, це пояснюється тим, що купрум, як життєво важливий елемент, постійно видаляється при утворенні біомаси рослин. Однак в ґрунтах деяких промислових і залізничних транспортних урбосистем концентрації цього металу на порядок вищі, в межах всього міста відмінності сягають трьох порядків.

Інша картина виявляється при дослідженні вмісту в ґрунтах валового цинку. Практично в усіх ґрунтах досліджуваних урбосистем, за винятком Лівобережної зони, уміст Zn досягає значних величин. Конкретне джерело надходження в ґрунти цього високотехнофільного елемента встановити важко. Скоріш за все відбувається накладення ореолів викидів усього комплексу промислових підприємств міста. Особливо висока концентрація Zn в ґрунтах промислових урбосистем і житлової зони в центрі міста, де його вміст у 10 і більше разів перевищує фоновий.

Високий уміст у ґрунтах урбосистем м. Дніпродзержинська нікелю прогнозований, оскільки цей елемент групи заліза обов'язково присутній у викидах підприємств чорної металургії. Ґрунти всіх досліджуваних урбосистем, за винятком лівобережних, у тій чи іншій мірі забруднені цим елементом, однак перевищення вмісту у ґрунтах цього важкого металу над фоновим невеликі майже у всіх урбосистемах, проте в деяких промислових і транспортних урбосистемах концентрації цього металу вищі на порядок, а в межах всього міста відмінності сягають двох порядків. Більшого навантаження зазнають ґрунти урбосистем центральної і східної зон міста, де сконцентровані основні виробничі об'єкти.

Свинцеві аномалії – явище типове для сучасного міста. Їх площа і локалізація залежать насамперед від розвитку автотранспортної мережі і інтенсивності транспортних потоків. Надходження плумбуму також обумовлюють викиди ряду виробництв (наприклад, коксохімічного, будматеріалів). В умовах інтенсивного транспортного руху реєструються дещо вищі концентрації Pb, однак максимальні кількості цього важкого металу були виявлені в ґрунтах промислових урбосистем, де, очевидно, відбувається накладення техногенних потоків – промислових і автотранспортних. Досить високі концентрації Pb виявлені в ґрунтах міського парку, це обумовлюється причинами, які розглянуто вище стосовно мангана. Також можна додати, що парк з обох сторін „затиснений” двома досить напруженими автотранспортними магістралями (пр. Пеліна і вул. Сировця).

Проблема забруднення компонентів навколишнього середовища, зокрема ґрунтів, кадмієм наразі набула виключної значимості у зв'язку з високою токсичністю цього важкого металу. Ґрунти всіх досліджуваних нами правобережних урбосистем у тій чи іншій мірі забруднені кадмієм. Максимальна його кількість виявлена в ґрунтах на території металургійного комбінату, мінімальна – у

грунтах селитебної урбосистеми в Лівобережній зоні. Досить високим вмістом кадмію характеризуються ґрунти міського звалища ($10,48 \pm 3,25$ мг/кг).

В ґрунтах міста визначено достатньо великі кількості заліза. Найбільші кількості заліза визначені у ґрунтах Центральної і Східної зон, де зосереджені майже всі промислові підприємства міста. Антропогенна ферритизація ґрунтів в зоні впливу підприємств чорної металургії може призводити до зниження ємності поглинання ґрунтів, зниження доступності для рослин фосфору, вносу з корененасиченого шару ґрунтів калію і кальцію, тобто, хоча залізо не є токсичним елементом, надмірне надходження його до ґрунтів спричиняє негативні наслідки. Нами встановлено, що існує певний кореляційний зв'язок як у просторовому, так і у внутрішньопрофільному розподілі міді, цинку, нікелю свинцю та кадмію з вмістом заліза і марганцю.

За абсолютним вмістом у ґрунтах важкі метали розташовуються у такий ряд: $Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$.

Переважно всі досліджувані ґрунти характеризуються низьким умістом гумусових речовин і класифікуються як слабогумусовані (уміст $C_{орг} < 4\%$), лише в Східній зоні міста, в безпосередній близькості до ВАТ „ДніпроАзот”, ґрунти містять порівняно більші кількості органічного вуглецю і за гумусним станом можуть бути віднесені до мало- (уміст $C_{орг}$ 4-6%) та середньогумусних (уміст $C_{орг}$ 6-9%).

Зниження вмісту гумусу у верхніх горизонтах ґрунтів – явище типове майже для всіх сучасних міст і, в першу чергу, пов'язане з вилученням листяного відпаду. Постійне видалення листяного відпаду, а також стриження газонів призводить до розмикання природних біогеохімічних циклів внаслідок знищення каналів повернення поживних речовин до ґрунтів. З іншого боку, процеси розпаду, гуміфікації та мінералізації навіть тих рослинних решток, що не були вилучені, гальмуються внаслідок дії всього комплексу антропогенних впливів.

Процеси утворення гумусових речовин в міських ґрунтах відбуваються під дією комплексу природних чинників – кліматичних, геоморфологічних, геологічних, біологічних, однак на їхню динаміку суттєво впливає специфіка міських ґрунтів: особливості водного, повітряного, окисно-відновного режимів, постійне надходження великих кількостей різноманітних забруднювачів тощо.

Невисокі кількості гумусу у ґрунтах транспортних урбосистем пояснюються тим, що у верхні горизонти цих пришляхових ґрунтів постійно надходять великі кількості піску, яким посипаються дороги взимку. Більш високий уміст гумусу у верхніх горизонтах селитебних урбосистем Лівобережної зони (зональними ґрунтами цієї зони є глинисто-піщані в комплексі із слабогумусними пісками, де вміст $C_{орг}$ не перевищує 2%) пояснюється тим, що вони сформовані насипними генетично відмінними ґрунтосумішами. У ґрунтах обох балок – Самишиної та Водяної найбільші кількості гумусових речовин визначено у тальвегу (3,34% та 2,55% відповідно), у ґрунтах схилів північної експозиції вміст гумусу порівняно більший (2,50% та 1,73% відповідно), ніж у південній експо-

зиції (2,04% та 1,48% відповідно). Варіювання вмісту гумусових речовин у грунтах переважно всіх урбосистем невисоке.

Аналіз фракційного складу гумусу показав, що хоча в грунтах всіх досліджуваних урбосистем гумінові кислоти переважають над фульвовими, однак це співвідношення зменшується у грунтах найбільш забруднених Східної ($C_{гк}/C_{фк} - 1,9-2,2$) та Центральної ($C_{гк}/C_{фк} - 1,8-1,9$) зон порівняно з Західною зоною ($C_{гк}/C_{фк} - 3,0-3,1$).

За ступенем карбонатності переважну більшість досліджуваних грунтів можна віднести до середньокарбонатних (3-8% $CaCO_3$), за винятком грунтів Лівобережної зони, де вміст карбонатів не перевищує 1%.

Типовим явищем для урбоекосистем є лужна реакція грунтів в їх межах. Причиною цього явища є надходження до грунтів будівельного сміття, яке містить вапно, а також деяких речовин у складі промислових викидів. Дніпродзержинськ не є винятком – в більшості урбосистем значення рН водяної витяжки з грунтів коливались в межах 7,8-8,2.

За гранулометричним складом ґрунти міста відрізняються наступним чином. В Лівобережній зоні ґрунти містять підвищені кількості піщаних фракцій і характеризуються піщаним і супіщаним гранулометричним складом, в правобережній частині міста переважно визначаються суглинисті ґрунти, лише в автотранспортних урбосистемах визначався підвищений вміст піщаної фракції.

Дія всього комплексу антропогенних чинників призводить до погіршення фізичних властивостей ґрунтів – майже у всіх урбосистемах правобережної частини міста спостерігалось переущільнення ґрунтів.

Для оцінки впливу ґрунтових властивостей на розподіл валових форм важких металів був проведений багатофакторний регресійний аналіз, де в якості факторів, які обумовлюють варіювання вмісту елементів, використовувались: вміст гумусу, карбонатів, заліза, гранулометричний склад (вміст фізичної глини) і рН водяної витяжки. Коефіцієнти рівняння визначались методом покрокової множинної регресії з відбраковуванням неістотних параметрів моделі. Якість моделі оцінювалась за критерієм Фішера, $p < 0,001$. Дані загального масиву були стандартизовані, що давало змогу порівнювати коефіцієнти рівнянь між собою. Рівняння наведені у таблиці 2.

Між вмістом деяких елементів є певний кореляційний зв'язок, що обумовлено, на наш погляд, існуванням деяких спільних чинників (або чинника), які впливають на розподіл цих важких металів. Однією з причин такого зв'язку може бути те, що важкі метали взаємодіють з одними й тими самими ґрунтовими реакційними центрами. При цьому між елементами не може не виникати конкуренції за ці центри. Ладонін [3] в модельних дослідженнях виявив, що мідь конкурує з цинком та кадмієм, свинець – з цинком та кадмієм, цинк – з кадмієм, є відомості, що мідь знижує сорбцію цинку, а цинк – кадмію. Нами виявлений кореляційний зв'язок між вмістом міді та кадмію ($r = 0,34$), цинку та

свинцю ($r = 0,35$), цинку та кадмію ($r = 0,37$), нікелю і кадмію ($r = 0,45$) і більш помітний кореляційний зв'язок між вмістом міді та цинку ($r = 0,52$).

Таблиця 2

Результати багатofакторного регресійного аналізу впливу ґрунтових властивостей на розподіл важких металів у ґрунтах

Елемент	Рівняння	Коефіцієнт множинної кореляції
Mn	$C_B = 589 \cdot 10^{-7} + 0,322 \text{ Fe} + 0,191 \text{ крб} + 0,148 \text{ фг}$	0,51
Cu	$C_B = 254 \cdot 10^{-7} + 0,253 \text{ крб} + 0,245 \text{ Fe} + 0,170 \text{ фг} - 0,186 \text{ рН}$	0,47
Zn	$C_B = 224 \cdot 10^{-7} + 0,311 \text{ крб} + 0,204 \text{ Fe} + 0,2 \text{ фг} - 0,208 \text{ рН}$	0,50
Ni	$C_B = 106 \cdot 10^{-6} + 0,387 \text{ Fe} + 0,229 \text{ крб}$	0,53
Pb	$C_B = -93 \cdot 10^{-7} + 0,288 \text{ Fe} + 0,206 \text{ крб} + 0,181 \text{ фг} - 0,097 \text{ рН}$	0,49
Cd	$C_B = 2 \cdot 10^{-6} + 0,362 \text{ крб} + 0,195 \text{ Fe} + 0,161 \text{ фг} - 0,259 \text{ рН}$	0,51

Примітка. C_B – валовий вміст елемента; крб – вміст карбонатів; фг – вміст фізичної глини, Fe – вміст валового заліза; рН – рН водяної витяжки з ґрунту.

Висновки. Таким чином, на розподіл важких металів у ґрунтах в тій чи іншій мірі позитивно впливає вміст карбонатів, валового заліза, а також фізичної глини, зворотній кореляційний зв'язок між значенням рН водяної витяжки визначено для вмісту валових форм міді, цинку, свинцю та кадмію. З огляду на коефіцієнти множинної кореляції, можна сказати, що ґрунтові властивості хоча і впливають на концентрацію металів у ґрунтах, але вплив їх невисокий і не перевищує 30 % (за коефіцієнтом детермінації).

Список літератури

1. Мотузова Т.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 101 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
3. Ладонин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почв тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С.1285–1293.
4. Мотузова Т.В. Природа буферности почв к внешним химическим воздействиям // Почвоведение. – 1994. – № 4. – С. 46–52.
5. Обухов А.И., Лепнева О.М. Биогеохимия тяжелых металлов в городской среде // Почвоведение. – 1989. – № 5. – С. 65–73.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Зберовським О.В.
Надійшла до редакції 15.10.2012*