

– конденсат обессоленной воды, полученный в процессе выпаривания и сушки для технических целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасова В.В. Екологічна стандартизація і нормування антропогенного навантаження на природне середовище / Тарасова В.В., Маленовський В.С., Рибак М.Ф. – К.: Центр учбової літератури, 2007. – 274с.
2. Бесфамильная Е.В. Повышение эколого-экономической эффективности при совершенствовании производственных технологий / Е.В.Бесфамильная // Вестник ЮРГТУ (НПИ). – 2012. – №5. – С.83-89.
3. Проценко А.В. Реагентная технология извлечения металлокомпонентов из отработанных первичных источников тока / Проценко А.В., Гуляев В.М. // Экология ЦЧО РФ. – 2011. – №1. – С.39-45.
4. Крешков А.П. Основы аналитической химии /Крешков А.П. – М.-Л.: Химия, 1976. – Т1 – 472с., Т2 – 480с., Т3 – 471с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1989. – 447с.

Поступила в редколлегию 28.12.201.

УДК 631.4:504.53

КЛИМЕНКО Т.К., к.б.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет

ПРОСТОРОВА НЕОДНОРІДНІСТЬ ВМІСТУ ВАЛОВИХ І РУХОМИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ УРБАНІЗОВАНИХ ЛАНДШАФТІВ

Вступ. Техногенез істотно впливає на геохімію урболандшафтів, він є важливим, а іноді і провідним екологічним фактором формування та функціонування міських ґрунтів. Одним з напрямків урбоекології є вивчення особливостей міських ґрунтів, їх ролі у функціонуванні урбоєкосистеми, а також їх охорона від забруднень, зокрема важкими металами. Урбоекогеохімія (Urban environmental geochemistry) – це нова наукова дисципліна, яка динамічно розвивається в умовах швидких і незворотних змін урбоєкосистем з одного боку, а з іншого – усвідомлення людиною необхідності сталого розвитку міського середовища [1].

Небезпека забруднення компонентів природного середовища важкими металами (ВМ) полягає в тому, що вони, по-перше, нездатні до біорозкладення, а по-друге, є акумулятивними за своєю природою і [1]. Ці їх властивості призводять до утворення геохімічних аномалій. Більшість організмів є надзвичайно чутливими до надлишку мікроелементів (а ВМ є саме такими), навіть неістотні перевищення їх концентрації можуть викликати токсичні ефекти [2, 3].

Токсичність ВМ у ґрунтах може змінюватися (як збільшуватися, так і зменшуватися) у залежності від процесів взаємодії металів з певною активною фазою ґрунту [4].

Проблема оцінки небезпеки забруднення ґрунтів м. Кам'янського в умовах впливу потужного комплексу промислових підприємств і транспорту не може бути вирішена без досліджень характеру розподілу валових, рухомих і доступних для рослин форм ВМ. Враховуючи загальновідоме значення вищеназваних досліджень у питаннях оцінки екологічного стану урбоєкосистеми в цілому, а також використання їх у загальному комплексі заходів з оптимізації середовища і покращення екологічної ситуації, їх проведення є надзвичайно актуальним.

Постановка завдання. Мета даної роботи – дослідити специфіку розподілу валових та рухомих форм важких металів в поверхневому шарі ґрунтів міста та визначити, використовуючи математичні моделі, вплив властивостей ґрунтів та інших факторів на просторову неоднорідність вмісту важких металів у ґрунтах.

Матеріал і методи дослідження. Місто розташоване по обидва береги р. Дніпра, в правобережній частині міста можна виділити наступні зони згідно з їх місцеположенням: 1) – Західну (вплив машинобудівельної промисловості), 2) – Центральну (металургійний комплекс, будівельна промисловість, металообробка), 3) – Східну (комплекс хімічних підприємств); в лівобережній частині – Лівобережну (житлова забудова). Дослідження проводилися з урахуванням особливостей антропогенних навантажень, обстежувалися промислові, транспортні, селитебні та рекреаційні урболандшафти, які різнилися за особливостями впливу на них провідних антропогенних факторів – впливу підприємств різних галузей (чорна металургія, машинобудування, хімічна промисловість, цементне виробництво, енергетика тощо), за відмінністю впливу авто- і залізничного транспорту, а рекреаційні – за ступенем антропогенного впливу на формування і підтримку життєдіяльності біогеоценозу – штучні і природні.

На території міста було виділено наступні ґрунти: в природних рекреаційних урболандшафтах – урбоґрунти (урбочорноземи, урбоалювіальні-дернові), в штучних рекреаційних – культуроземи, в селитебних – власне урбаноземи, в промислових, складських і транспортних – індустріземи.

Проби ґрунту відбиралися в вегетаційний період на ключових ділянках з урахуванням рельєфу місцевості. Відбиралися змішані ґрунтові зразки з глибини 0-10 см методом конверту, розмір ділянок обумовлювався границями фітоценозу. Визначення вмісту ВМ проводилось методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Визначався валовий вміст Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Pb і Cd, вміст рухомих (у витяжці 1 н розчину HCl) та доступних для рослин (у витяжці ААБ з рН 4,81) форм ВМ. В пробах ґрунту згідно з традиційними методами визначалась об'ємна вага, вміст органічного вуглецю і карбонатів, ємність поглинання, сума поглинутих основ, рН водяної витяжки, гранулометричний склад. Статична обробка виконувалася з використанням програмного пакету STATISTICA 6.0.

Переважно всі досліджувані ґрунти характеризуються низьким вмістом гумусових речовин і класифікуються як слабогумусовані, за винятком мало- та середньогумусних у Східній зоні міста. За ступенем карбонатності переважно більшість досліджуваних ґрунтів можна віднести до середньокарбонатних, за винятком ґрунтів Лівобережної зони, де вміст карбонатів не перевищує 1%. Значення рН водяної витяжки з ґрунтів коливались в межах 7,8-8,2. Ґрунти Лівобережної зони характеризуються піщаним і супіщаним гранулометричним складом, в правобережній частині міста переважно визначаються суглинисті ґрунти. Майже всі досліджувані ґрунти правобережної частини міста є переущільненими.

Результати роботи. Розподіл важких металів у ґрунтах м. Кам'янського характеризується наступними особливостями. Вміст марганцю в ґрунтах коливався в значних межах (табл.1). Найбільший вміст цього елемента визначався в зоні дії промислових підприємств, найменший – у ґрунтах Лівобережної зони, а також заплави. Специфічність поведінки марганцю в техногенно забруднених ґрунтах проявляється у відносно невеликому його вмісті в ґрунтах міського звалища ($683,0 \pm 82,96$), однак є відомості, що у забруднених ґрунтах цей метал може утворювати від'ємні аномалії, що відзначають ряд авторів [2, 5]. Джерелом техногенного надходження Mn є викиди металургійного комбінату і автомобільного транспорту [6].

Таблиця 1 – Статистичні показники вмісту валових форм важких металів у ґрунтах м. Кам'янського

Параметр \ ВМ	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 урбоєкосистемах. У результаті проведених досліджень нами виявлено, що ґрунти міста, за виключенням ґрунтів промислових урболандшафтів, 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 урболандшафтів 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 урболандшафтів, за винятком Лівобережної зони, вміст Zn сягає 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 урболандшафтів і житлової зони в центрі міста, де його вміст у 10 і більше разів перевищує фоновий. Більше половини загального вмісту цинку у ґрунтах зазвичай сорбовані плівками і конкреціями гідроксидів заліза, а також утворюють комплекси з органічною речовиною, у процесах фіксації цього важкого металу також приймають участь глинисті мінерали та карбонати кальцію [2, 7]. Механізм сорбції залежить від кислотно-лужних умов [8].

Високий вміст у ґрунтах урболандшафтів м. Кам'янського нікелю прогнозований, оскільки цей елемент групи заліза обов'язково присутній у викидах підприємств чорної металургії [3, 9, 10]. Ґрунти всіх досліджуваних урболандшафтів, 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 урболандшафтах, проте в деяких промислових і транспортних урболандшафтах концентрації цього металу вищі на порядок, а в межах всього міста відмінності сягають двох порядків. Більшого навантаження зазнають ґрунти урболандшафтів центральної і східної зон міста, де сконцентровані основні виробничі об'єкти. Вважається, в ґрунтах нікель сорбується оксидами заліза і марганцю. В органогенних горизонтах він зв'язується переважно органічною речовиною, а також глинистими мінералами [2, 7], в деяких ґрунтах – карбонатами [7].

Свинцеві аномалії – явище типове для сучасного міста. Їх площа і локалізація залежать насамперед від розвитку автотранспортної мережі і інтенсивності транспортних потоків. Надходження свинцю 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 урболандшафтів, де, очевидно, відбува-

ється накладення техногенних потоків – промислових і автотранспортних. Досить високі концентрації Pb виявлено в ґрунтах міського парку. В ґрунтах цей важкий метал фіксується оксидами та гідроксидами заліза й марганцю, органічною речовиною [11, 12.], при цьому оксиди заліза характеризуються високою селективністю у відношенні до цього елемента [13]. В деяких ґрунтах визначають підвищені кількості свинцю у частках карбонату кальцію [2, 14]. Привнесення цього металу повсюдно перевищує винесення; забруднення свинцем є незворотним явищем і навіть при його невеликому надходженні має тенденцію до накопичення у верхніх горизонтах ґрунтів [2].

Проблема забруднення компонентів навколишнього середовища, зокрема ґрунтів, кадмієм наразі набула виключної значимості у зв'язку з високою токсичністю цього важкого металу. Кадмій міститься у викидах деяких виробництв, а також автотранспорту [2, 6]. Ґрунти всіх досліджуваних нами правобережних урболандшафтів у тій чи іншій мірі забруднені кадмієм. Максимальна його кількість виявлена в ґрунтах на території металургійного комбінату, мінімальна – 0,375 мг/кг – у ґрунтах селитебних урболандшафтів в Лівобережній зоні. Досить високим вмістом кадмію характеризуються ґрунти міського звалища ($10,48 \pm 1,25$ мг/кг). За абсолютним вмістом у ґрунтах важкі метали розташовуються у такий ряд: Fe > Mn > Zn > Pb > Cu > Ni > Cd.

Варіювання валового вмісту важких металів у ґрунтах міста сягає великих значень (табл. 1), що прогнозовано, адже великий розмах у значеннях вмісту важких металів – типове явище для ґрунтів урбанізованих територій і пояснюється переважно нерівномірним випаданням елементів-забруднювачів з техногенними викидами і подальшим їхнім перерозподілом під впливом природних чинників [6, 15, 16]. Найбільша варіабельність вмісту у ґрунтах спостерігається для купруму, плюмбуму та цинку. Деяко нижча варіабельність визначена відносно вмісту нікелю, кадмію та мангану.

Частотний розподіл вмісту всіх досліджуваних елементів, окрім заліза, характеризується сильно вираженою правосторонньою асиметрією. Екссесивність – середня, за винятком заліза (слабка) і кадмію (сильна). Однією з причин асиметричності розподілу може бути неоднорідність сукупності, яка аналізується: вона може складатися з суміші двох або більше підсукупностей з відмінними статистичними характеристиками [17]. З огляду на це припущення нами зроблена спроба виявити ці підсукупності. Враховуючи, що неоднорідність розподілу важких металів може бути спричинена впливом як природних, так і антропогенних факторів (особливо в урбанізованих територіях), загальну сукупність даних ми розбивали на підсукупності за варіантами:

варіант 1 – за інтенсивністю техногенних процесів: підсукупність 1 (низький рівень техногенних навантажень за сумарним показником забруднення ґрунтів), підсукупність 2 (помірний рівень), підсукупність 3 (високий рівень). Перевірка гіпотез про рівність середніх і середньоквадратичних відхилень, як і очікувалось, підтвердила існування цих підсукупностей в загальній сукупності даних вмісту важких металів у ґрунтах, в кожній окремій підсукупності зменшувався коефіцієнт варіації (особливо це стосується двох перших), знижувались коефіцієнти асиметрії і екссесу;

варіант 2 – за відмінністю природних ґрунтів, на яких формуються міські, бо міські ґрунти наслідують їхні властивості, хоча і набувають певних перетворень: підсукупність 1 (правобережна зона міста, природні ґрунти – чорноземи звичайні), підсукупність 2 (лівобережна зона міста, природні ґрунти – дернові піщані). З підсукупності 2 були вилучені дані вмісту важких металів у ґрунтах селитебних урболандшафтів, адже ці ґрунти фактично є ґрунтосумішами з насипних привезених ґрунтів, генетично не пов'язаних з природними Лівобережної зони міста. Однак такий розподіл загальної сукупності даних виявився недоцільним – перевіркою гіпотез про рівність їх середніх і середньоквадратичних відхилень встановлено, що ці дві підсукупності однорідні, до

того ж варіабельність, асиметричність і ексцесивність частотного розподілу вмісту важких металів у ґрунтах в обох підсукупностях не зменшувались. Таким чином, можна зробити висновок, що під дією потужного техногенезу вихідна природна неоднорідність ґрунтів нівелюється через те, що природні ґрунти в місті набувають істотних перетворень;

варіант 3 – ландшафтне положення ґрунтів: підсукупність 1 (ґрунти розташовані в автономних ландшафтах), підсукупність 2 (ґрунти, розташовані у транслювіальних ландшафтах), підсукупність 3 (ґрунти, розташовані в акумулятивних ландшафтах). Добре відомо, що ландшафтне положення впливає на розподіл елементів у ґрунтах. Перевірка гіпотез про рівність середніх і середньоквадратичних відхилень, як і у варіанті 1, також підтвердила існування цих підсукупностей в загальній сукупності даних вмісту важких металів у ґрунтах. Виділення із загальної сукупності даних підсукупностей, об'єднаних ландшафтним положенням, значно вплинуло на частотний розподіл вмісту металів у ґрунтах елементарних ландшафтів, особливо гетерономних (підсукупності 2 і 3), де частотність розподілу характеризувалась слабкими асиметрією і ексцесом, в підсукупності 1 (автономні ландшафти) значення відповідних коефіцієнтів, хоча і дещо вищі за такими у підсукупностях 1 і 2, але нижчі, ніж для загальної сукупності даних. Варіабельність вмісту важких металів у ґрунтах також в кожній окремій підсукупності даних зменшувалась, наприклад, в підсукупності 3 коефіцієнт варіації вмісту металів не перевищує 20%.

Значне варіювання валового вмісту ВМ у ґрунтах є ознакою антропогенного їх походження [4, 9, 16]. Отримані дані дозволяють зробити висновок, що в дослідженнях особливостей розподілу важких металів у ґрунтах, в тому числі і міських, слід обов'язково враховувати їхнє ландшафтне положення.

В ґрунтах міста визначено достатньо великі кількості феруму, найбільші його кількості визначені у ґрунтах Центральної і Східної зон, де зосереджені майже всі промислові підприємства міста. Антропогенна феритизація ґрунтів в зоні впливу підприємств чорної металургії може призводити до зниження ємності поглинання ґрунтів, зниження доступності для рослин фосфору, виносу з корененасиченого шару ґрунтів калію і кальцію [2], тобто, хоча залізо не є токсичним елементом, надмірне надходження його до ґрунтів спричиняє негативні наслідки. Зазвичай цей метал присутній в ґрунтах переважно у вигляді оксидів і гідроксидів, але в поверхневих горизонтах – переважно у хелатних формах [2]. Оксиди заліза і марганцю, які присутні у ґрунтах у вигляді конкрецій, включень, а також плівок на окремих частках, мають велику сорбційну ємність, завдяки якій залізо-марганцеві конкреції можуть накопичувати великі кількості інших важких металів [2, 18]. Кабата-Пендіас та Пендіас [2] припускають, що водні оксиди заліза і марганцю є найбільш важливими компонентами по відношенню до сорбції металів, які надходять до ґрунтів з техногенними випадками, зокрема нікелю, купруму, цинку, кадмію і плюмбуму. 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 (табл.2).

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 поліютантів. На здатність виконувати ці функції істотно впливають ґрунтові властивості: вміст гумусових речовин, тонкодисперсних часток, кислотно-лужні умови. На процеси акумуляції у ґрунтах важких металів впливає їх гранулометричний склад, а саме вміст тонкодисперсної фракції [19], тверда фаза якої містить глинисті мінерали, оксиди і гідроксиди заліза, марганцю і алюмінію, органічні й органо-мінеральні сполуки.

Таблиця 2 – Результати багатофакторного регресійного аналізу впливу ґрунтових властивостей на розподіл важких металів у ґрунтах

Елемент	Показники	
	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.

Вільні оксиди і гідроксиди заліза акумулюють важкі метали за механізмами співосадження, сорбції і оклюзії, глинисті мінерали – обмінного і безобмінного поглинання [2, 20]. Органічні речовини мають високу катіонообмінну здатність, вони утримують важкі метали за механізмом іонного обміну, хемосорбції, а також шляхом утворення з ними комплексів, однак слід зазначити, що стійкість фіксації металів органічною речовиною невелика, за деяких умов ґрунтова органіка, навпаки, впливає на рухливість металів, підвищуючи її [2, 20].

Кислотно-лужні умови впливають на процеси сорбції важких металів твердою фазою ґрунту [20]. Підкислення середовища зазвичай призводить до підвищення рухливості важких металів. На кислотно-лужні умови, в свою чергу, істотно впливають карбонати, які містяться у ґрунтах.

Для оцінки впливу ґрунтових властивостей на розподіл валових форм важких металів проведено 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 наведено у табл.2.

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).

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. Нами виявлено 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 ($r = 0,52$).

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; 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).

Оцінити загальний розподіл і напрямок процесів міграції важких металів у ґрунтах міста можна у разі вивчення вмісту в них валових форм цих елементів. Однак в умовах постійного техногенного надходження металів в урболандшафти ми вважаємо за необхідне дослідити подальшу їхню трансформацію в ґрунтах, тобто визначити вміст у ґрунтах рухомих форм важких металів, а також особливості їхнього розподілу. Такі дослідження є актуальними в сенсі безпеки цих форм елементів для біоти, адже саме вони можуть надходити до трофічних ланцюгів. До того ж, визначення вмісту цих форм знаходження металів є найбільш інформативним показником для оцінки техногенного забруднення ґрунтів [20].

Для виділення з ґрунтів форм важких металів, які мають той чи інший ступінь рухливості, ми використовували так звані неселективні екстрагенти – одномолярний розчин хлорводневої кислоти та ацетатно-амонійний буферний розчин (ААБ) з рН 4,8. Розчин HCl десорбує більшість важких металів, які містяться у ґрунтах у водорозчинній і обмінній формах, а також частково сорбовані аморфними гідроксидами заліза. Також цей розчин здатний розчиняти оксиди і сульфати металів, які потрапляють до ґрунтів з техногенними викидами [21]. Для отримання інформації про масштаби міграції важких металів у системі ґрунт–рослина, слід визначити той запас найбільш мобільних важких металів у ґрунтах, які можуть надходити до рослин. Фракції, які вилучались з ґрунтів розчином ААБ з рН 4,8, ми називаємо „доступними для рослин” (як це прийнято в агрохімічній практиці), адже цей екстрагент за своїми властивостями максимально наближений до корневих виділень рослин і вилучає з ґрунтів іони, зв'язані з ним різними типами зв'язків [21]. Рухомі форми важких металів можуть перебувати у вигляді вільних іонів у ґрунтовому розчині, у складі органічних і неорганічних комплексів, а також можуть бути адсорбовані на поверхні органічних і неорганічних речовин. Рухомість важких металів контролюється у ґрунтах процесами розчинення–осадження, комплексоутворення, окислення–відновлення, сорбції–десорбції [2, 21].

Варіабельність вмісту рухомих форм важких металів порівняно з валовими дещо нижча, однак коефіцієнти варіації все ж таки сягають суттєвих значень (табл.3).

ґрунти міста, особливо його правобережної частини, характеризуються істотним вмістом рухомих форм марганцю. Найбільш високі його концентрації визначались в ґрунтах промислових урболандшафтів, особливо поряд з металургійним комбінатом (2349 мг/кг), найменші – в ґрунтах рекреаційного урболандшафту в Лівобережній зоні (139,0 мг/кг).

На рухомість важких металів впливають гранулометричний і мінеральний склад і вміст гумусу у ґрунтах, а також окисно-відновні та кислотно-лужні умови [2, 21]. Слід зазначити, що вплив ґрунтових властивостей на розподіл рухомих форм важких металів у ґрунтах м. Кам'янського більш істотний, ніж на їхній валовий вміст.

Таблиця 3 – Статистичні характеристики вмісту рухомих форм важких металів у ґрунтах м. Кам'янського

Параметр \ ВМ	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
Середнє, мг/кг	1489	654	27,54	121,8	12,88	47,39	0,831
Медіана, мг/кг	3972	597	18,27	92,2	9,29	33,02	0,685
Стандартне відхилення, мг/кг	548	366	25,6	94,8	6,4	31,18	0,609
Максимум, мг/кг	26035	2349	526,8	922,7	149,6	629,7	5,279
Мінімум, мг/кг	643	139	3,06	12,49	0,97	1,43	0,032
Коефіцієнт асиметрії	0,08	1,00	2,33	0,97	0,52	0,64	2,26
Коефіцієнт ексцесу	0,48	0,70	5,39	0,57	0,07	-0,06	7,52
Коефіцієнт варіації, %	36,8	55,9	93,0	77,8	49,7	65,8	73,3

Вміст рухомого марганцю прямо пов'язаний з його валовими концентраціями, а також з вмістом валового заліза. Ці чинники майже на 70% (за коефіцієнтом детермінації) контролюють його розподіл (табл.4).

Таблиця 4 – Результати багатофакторного регресійного аналізу впливу ґрунтових властивостей на розподіл рухомих форм важких металів у ґрунтах

Метал	Рівняння	R
Mn	$C_p = -84,40 + 0,208 C_v + 0,131 Fe$	0,83
Cu	$C_p = -3,43 + 0,438 C_v + 0,0034 Fe + 0,256H - 0,947крб$	0,82
Zn	$C_p = -55,91 + 0,307 C_v + 0,018 Fe + 23,85H + 2,354крб - 1,234фг$	0,85
Ni	$C_p = 30,15 + 0,080 C_v + 0,005 Mn + 0,020фг + 0,123крб + 0,905рН$	0,73
Pb	$C_p = -5,337 + 0,261 C_v + 0,001 Fe + 1,107H$	0,75
Cd	$C_p = 1,910 + 0,207 C_v + 0,00015 Fe + 0,032крб - 0,275рН$	0,76

Примітка: C_p – вміст рухомих форм металу; C_v – вміст валових форм відповідного металу; крб – вміст карбонатів; фг – вміст фізичної глини; Fe – вміст валового заліза; Mn – вміст валового марганцю; H – вміст гумусу; рН – рН водяної витяжки з ґрунту. Моделі адекватні за критерієм Фішера, $p < 0,001$.

Купрум вважається в ґрунтах відносно малорухливим елементом, в ґрунтах міста було виявлено переважно помірні його кількості. Однак в ґрунтах поряд з промисловими підприємствами, а також в транспортному урболандшафті поряд із залізницею в Східній зоні було виявлено достатньо високі кількості рухомої міді. Це обумовлено тим, що у забруднених ґрунтах різко зростає насиченість тих реакційних центрів, з якими мідь міцно зв'язується. Рухливість міді обмежується в присутності карбонатів, в ґрунтах важкого гранулометричного складу, а також при підвищених значеннях рН. На розподіл рухомої міді в ґрунтах міста істотно ($R = 0,82$) впливають наступні чинники: її валовий вміст, вміст гумусу і валового заліза підвищують її концентрації, із зростанням вмісту карбонатів концентрації рухомої міді знижуються (табл.4).

В ґрунтах м. Кам'янського визначено переважно високий вміст як валових, так і рухомих форм цинку. Найбільш високі концентрації рухомих форм цього елемента були виявлені у ґрунтах Східної та Центральної зон міста, при цьому не тільки в промислових і транспортних урболандшафтах, а й в селитебних і рекреаційних. Як і у випадку міді, із зростанням рівня забруднення ґрунтів цим важким металом відбувається перенасичення тих реакційних центрів, які його міцно зв'язують. Рухливість цинку знижується із збільшенням вмісту органічних речовин і з підвищенням значень рН. Вміст ру-

хомого цинку в ґрунтах міста корелює з його валовими концентраціями, вмістом гумусу, карбонатів, валового заліза. Кількості рухомих форм цього металу зростають у більш легких за механічним складом ґрунтах. Вищезазначені чинники істотно впливають на вміст цих форм металів у ґрунтах міста ($R = 0,85$).

В ґрунтах міста виявлено переважно невеликі кількості рухомого нікелю, особливо в Лівобережній зоні, однак в ґрунтах деяких промислових урболандшафтів визначався досить високий вміст цих форм елемента. Розподіл рухомих форм нікелю прямо пов'язаний з його валовими кількостями, вмістом карбонатів, рухомого марганцю і фізичної глини. Несподіваний, на перший погляд, позитивний вплив вмісту фізичної глини і рН може бути пояснений складністю процесів взаємного впливу чинників, які враховувались у моделі.

Серед важких металів плумбум вважається найменш мобільним металом [2]. Однак, в ґрунтах міста визначались відносно високі концентрації рухомого свинцю, що пояснюється тими ж причинами, які розглядалися стосовно міді й цинку. На його рухливість впливають вміст органічних речовин, карбонатів, оксидів заліза, а також гранулометричний склад ґрунтів. Більшість авторів стверджують, що з підвищенням вмісту карбонатів, гумусу і фракції фізичної глини рухливість цього важкого металу знижується [2, 14], проте в забруднених ґрунтах, де виявляються значні кількості свинцю, органічні речовини можуть збільшувати рухливість цього елемента. Вміст рухомого свинцю у ґрунтах м. Кам'янського у великій мірі ($R = 0,75$) залежить від його валових концентрацій, а також від вмісту гумусу і валового заліза.

Дослідженням вмісту кадмію, особливо рухомого, в ґрунтах наразі приділяється багато уваги, що пов'язано з надзвичайною токсичністю цього важкого металу. В ґрунтах міста визначались відносно великі кількості рухомого кадмію, особливо в тих урболандшафтах, де спостерігається його високий валовий вміст. На міграційну здатність кадмію впливають, головним чином, кислотно-лужні умови – підвищення рН значно зменшує рухливість цього металу, рН середовища також впливає на те, з якими саме реакційними центрами буде зв'язуватися кадмій. В присутності карбонатів рухливість кадмію знижується [2]. Збільшення вмісту рухомого кадмію у ґрунтах міста залежить від вмісту його валових форм, карбонатів, валового заліза. З підвищенням лужності середовища вміст рухомого кадмію знижується. Зазначені чинники суттєво впливають на розподіл рухомих форм цього важкого металу в ґрунтах міста ($R = 0,76$).

За абсолютним вмістом у ґрунтах м. Кам'янського рухомі форми важких металів можна розташувати в наступний ряд:



Ґрунти міста виконують важливу функцію – вони є живильним субстратом для урбанofлори, тому для оцінки стану урбофїтоценозів окремий інтерес становлять відомості про вміст у ґрунтах доступних для рослин форм важких металів.

Варіабельність вмісту доступних форм важких металів порівняно з валовими формами значно зростає для міді та цинку, дещо менше – для кадмію, майже не змінюється для марганцю й нікелю, зменшується для свинцю (табл.5).

У частотному розподілі вмісту доступних для рослин форм всіх досліджуваних металів спостерігається достатньо висока асиметричність, а для частотного розподілу вмісту міді і кадмію властива висока ексцесивність, що може пояснюватися близькістю нижніх границь їхніх визначених концентрацій до границь визначення цих елементів методом атомно-абсорбційної спектrophотометрії. Відомо, що подібна близькість може спричиняти систематичні або випадкові похибки. Слід зазначити, що при аналізі вмісту міді і кадмію у витяжці ААБ з рН 4,8 у 28% і 17% проб відповідно визначені концентрації були близькими до границь визначення.

Таблиця 5 – Статистичні характеристики вмісту доступних для рослин форм важких металів у ґрунтах м. Кам'янського

Параметр \ ВМ	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
Середнє, мг/кг	20,24	173,8	1,195	26,24	1,521	6,88	0,171
Медіана, мг/кг	14,64	157,7	0,793	19,10	1,209	5,99	0,149
Стандартне відхилення, мг/кг	14,49	111,4	1,261	22,91	1,063	4,33	0,157
Максимум, мг/кг	55,9	528,4	9,02	158,0	4,39	24,3	1,025
Мінімум, мг/кг	3,05	26,47	0,132	3,88	0,136	0,836	0,009
Коефіцієнт асиметрії	0,87	1,20	3,27	1,43	1,08	0,98	2,87
Коефіцієнт ексцесу	-0,32	1,52	9,70	5,98	0,28	1,42	8,85
Коефіцієнт варіації, %	70,1	64,1	105,9	87,3	69,9	63,0	91,8

Рослини споживають залізо у вигляді катіону Fe^{2+} , при поглинанні цього мікроелемента важливу роль відіграють його органічні комплекси. Не дивлячись на те, що у ґрунтах міста визначались переважно високі валові кількості цього металу, в витяжку ААБ з рН 4,8 переходила лише мізерна їхня частка (менше 1%). Рослини відчувають дефіцит цього елемента, якщо його вміст у доступних формах не перевищує 30-35 мг/кг [2]. Проведений аналіз вмісту у ґрунтах доступних для рослин форм заліза свідчить, що в більшості випадків вони містять недостатні його кількості (табл.5), тобто рослинність міста може відчувати дефіцит цього мікроелемента, який спричиняють ґрунтові чинники – малий вміст органічних речовин та лужна (іноді сильно-лужна) реакція ґрунтів.

У ґрунтах, які містять значні кількості марганцю, його поглинання рослинами відбувається за механізмом пасивної адсорбції [2]. Рослини відчувають дефіцит цього металу при його вмісті у ґрунтах у доступних формах менш ніж 1-2 мг/кг. В ґрунтах міста визначались значно більші концентрації доступних для рослин форм цього металу (табл.5). Марганець може бути токсичним для рослин в умовах кислої реакції ґрунтів ($pH \leq 5,5$) [2, 14]. Можна було б вважати, що в ґрунтах м. Кам'янського, які характеризуються переважно лужною реакцією, токсичність цього металу буде проявлятися дуже слабо, однак в [2] показано, що в ґрунтах з високими значеннями рН за умов поганої аерації цей елемент може бути токсичним. В правобережній частині міста спостерігається значна переущільненість ґрунтів, що негативно впливає на їхню аерацію, тобто не можна виключати можливості прояву фітотоксичності з боку марганцю.

В процесах поглинання міді з ґрунтів рослинами важливу роль відіграють її органічні комплекси. Критичною границею дефіциту цього мікроелемента для рослин є вміст його в доступних формах в кількостях менших за 0,2 мг/кг. Лише в ґрунтах природної рекреаційної системи в Лівобережній зоні і транспортного урболандшафту в Лівобережній зоні визначені концентрації доступного для рослин купруму межували з цими границями. В промислових урболандшафтах містяться відносно великі концентрації доступних для рослин форм цього металу, однак, чи можуть вони бути токсичними для рослин, наразі сказати важко через невизначеність у цьому питанні.

Хоча дані про те, які саме форми цинку надходять до рослин, суперечливі, Кабата-Пендіас і Пендіас [2] вважають, що переважають іони Zn^{2+} і гідратовані форми цинку, а також Zn-органічні хелати. Дефіцит цього мікроелемента рослини відчувають у разі його вмісту у доступних формах, меншого 0,3-2,0 мг/кг. В найбільш техногенно навантажених Центральній і Східній зонах міста визначався відносно великий вміст доступних для рослин форм цинку. Через те, що більшість рослин є стійкими до надлишкових кількостей цього металу, він не вважається сильно фітотоксичним [2], однак

екстремально високі концентрації цього елемента можуть негативно впливати на ріст рослин [14], що може бути пов'язане з процесами гальмування цинком поглинання міді й, особливо, заліза рослинами.

Вважається, що нікель, свинець і кадмій беруть незначну участь у метаболізмі рослин, хоча, можливо, ці твердження базуються на недостатньому обсязі досліджень за цією тематикою. Є лише розрізнені дані про деякий позитивний вплив цих елементів на обмін речовин у рослинах, узагальнені в роботах [2, 14]. Однак, всі без винятку автори відносять ці важкі метали до групи фітотоксичних.

Визначити ті концентрації доступних для рослин форм нікелю, свинцю та кадмію, які спричиняють негативні ефекти, важко через неоднаковий ступінь толерантності до них рослин різних видів. Теммерман із співавторами [14] лише називає верхні границі цих елементів, коли вони не спричиняють негативних біологічних ефектів: 1 мг/кг для нікелю, 50 мг/кг свинцю, 10 мг/кг (піщані ґрунти) і 40 мг/кг (суглинкові ґрунти) для нікелю. Очевидно інформативним показником у питанні токсичної дії цих металів на рослини може бути визначення частки доступних для них форм відносно їхнього валового вмісту. Частка доступних для рослин форм нікелю відносно його валового вмісту у ґрунтах правобережної частини міста коливається в межах 20-25%, свинцю та кадмію – 30-40%. В ґрунтах лівобережної зони частка доступних для рослин рухомих форм нікелю і кадмію не перевищує 15% від валових форм, свинцю – 25%. Таким чином, кількості доступних для рослин форм технофільних елементів в забруднених ґрунтах зростають, що може погіршувати загальний стан урбофітоценозів.

Висновки. Загальний розподіл всіх форм важких металів характеризується істотною варіабельністю, яка обумовлена особливостями розташування промислових підприємств в місті, потужністю і складом їх атмосферних викидів, напрямком техногенних потоків, геоморфологічними особливостями території міста, які визначають напрямок і інтенсивність поверхневого стоку в підпорядкованих елементарних геохімічних ландшафтах, відмінностями ґрунтових властивостей, а також природою самих важких металів. Найбільша варіабельність притаманна вмісту валових форм міді, свинцю та цинку, рухомих форм міді, цинку та кадмію.

На розподіл валових форм важких металів впливає вміст валового заліза і карбонатів, на розподіл марганцю, міді, цинку, свинцю та кадмію також впливає вміст фізичної глини, виявлено вплив кислотно-лужних умов на розподіл валових форм міді, цинку, свинцю та кадмію. Встановлено, що на розподіл рухомих форм всіх досліджуваних важких металів впливає їх валовий вміст і вміст валового заліза (за винятком нікелю), виявлено вплив карбонатів на розподіл рухомих форм міді, цинку, нікелю і кадмію, кислотно-лужних умов – на розподіл рухомих форм нікелю і кадмію, вплив вмісту валового марганцю на розподіл рухомого нікелю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wong C.S.C. Urban environmental geochemistry of trace metals / Wong C.S.C., Li X.D., Thornton I. – Environ. Pollut. – 2006. – 142. – P.1-16.
2. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. – М.: Мир, 1989. – 439с.
3. Qing X. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan) / Qing X., Yutong Z., Shenggao L. //Liaoning, Northeast China. Affiliations Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015; 120. – P.377-385.
4. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах / Водяницкий Ю.Н. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, 2008. – 85с.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия / Алексеенко В.А. – М.: Логос, 2000. – 627с.

6. Саєт Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Саєт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. – М.: Недра, 1990. – 335с.
7. Liberti M. Spatial distribution of trace metals in Delaware County, Indiana / Liberti M., Pichtel J. / Surface soils. Proc. Indiana Acad. Sci. – 1997; 106. – P.233-245.
8. Рогова О. Б. Сорбция цинка и меди в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комплекса/ Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н. // Бюл. Почв. ин-та. – 2010. – №65. – С.65-74.
9. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shenyang) in Northeast China / Li X., Liu L., Wang Y. [etc.] // Geoderma. – 2013; 192. – P.50-58.
10. Тютюнник Ю.Г. Факторный анализ геохимических особенностей почв городов Украины / Тютюнник Ю.Г., Горлицкий Б.А. // Почвоведение. – 1998. – № 1. – С.100-109.
11. Понизовский А.А. Механизмы поглощения свинца (Pb) почвами / Понизовский А.А., Мироненко Е.В. // Почвоведение. – 2001. – № 4. – С.418-429.
12. Singh B. Adsorption, desorption and solubility relationships of lead and cadmium in some alkaline soils / Singh B., Sekhon G.S. // J. Soil Sci. –1997. – № 28 (2). – P.271-275.
13. Пинский Д.Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} почвами / Пинский Д.Л. // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С.420-428.
14. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение / Ильин В.Б. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151с.
15. Елпатьевский П.В. Баланс и трансформация минеральных форм тяжелых металлов в техногеосистеме / Елпатьевский П.В., Аржанова В.С. // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л.: Гидрометеиздат. – 1985. – С.89-97.
16. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy / Manta D.S., Angelone M., Bellanca A. [etc.] // The Science of the Total Environment 300. – М., 2002. – P.229-243.
17. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. – М.: Изд-во МГУ, 1972. – 292 с.
18. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater / Ahumada I., Mendoza J., Novarrete E., Ascar L. // Commun. Soil Sci. and Plant Anal. – 1999. – № 9-10. – P.1507-1519.
19. Ладонин Д.В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах / Д.В.Ладонин // Почвоведение. – 1995. – № 10. – С.1299-1305.
20. Мотузова Т.В. Природа буферности почв к внешним химическим воздействиям / Т.В.Мотузова // Почвоведение. – 1994. – № 4. – С.46-52.
21. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В.Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С.682-692.

Надійшла до редколегії 28.12.2017.