



МІГРАЦІЯ ТА АКУМУЛЯЦІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТАХ м. КИСВА

К.В. Вовк, В.О. Стадник

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

пр. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03142, Україна

e-mail: vovkkaterina90@gmail.com

При вивченні ґрунтів важливе значення має встановлення розподілу хімічних елементів (у тому числі важких металів) по різних його складовим. Подібна інформація сприяє як з'ясуванню природи забруднення, так і розробці способів реабілітації забруднених площ.

Літературні дані свідчать, що більшість важких металів техногенного походження потрапляють в ґрунти у вигляді оксидів [1, 2]. В процесі взаємодії вони трансформуються, переходять у розчинні форми, або зв'язуються компонентами ґрунту (утворюють комплекси з гумусовими кислотами, адсорбовані комплекси на гідроксидах заліза, марганцю, карбонатних і глинистих дисперсних мінералах тощо). Важливу роль при цьому має вміст та характер органічної речовини. На це вказував В.І.Вернадський, підкреслюючи необхідність вивчення органічного світу для визначення ролі рослин по відтворенню кисню, збереженню ґрунтового шару, міграції хімічних елементів тощо [3].

Головними компонентами органічної речовини ґрунтів виступають гумінові та фульвові кислоти, які синтезуються з продуктів розкладу та окиснення органічної маси. При цьому фульвові кислоти (ФК) утворюються у кислому середовищі (хвойні ліси), в якому найактивнішими є гриби, тоді як гумінові кислоти (ГК) характерні для ґрунтів зі слабо лужною реакцією, де переважають тваринні деструктори (діброви, бучини) [1].

Взаємодія між гуміновими речовинами та ВМ відбувається за реакціями йонного обміну, сорбції на поверхні, коагуляції і пептизації. Основними продуктами взаємодії при цьому виступають прості солі – гумати та фульвати важких металів, а також комплексні і внутрішньо комплексні (хелатні) металовмісні сполуки [4]. Міцність утримання ВМ в цих сполуках неоднакова: гумати та фульвати вивільняють катіони вже в результаті обмінної реакції. Комплекси з участю хелатоутворюючих лігандів в ґрунтових розчинах більш стійкі.

Суттєвий вплив на перерозподіл мікроелементів, в тому числі важких металів, має гранулометричний склад ґрунту. Багаті на глинисті компоненти ґрунти акумулюють ВМ, адсорбуючи їх. В ґрунтах легкого складу, при цьому кислих та бідних на гумус, процеси міграції мікроелементів посилюються.

Метою проведеного дослідження було визначення характеру розподілу хімічних елементів по гранулометричним фракціям ґрунту та вплив на нього органічної речовини.

Об'єкти і методи дослідження. Для дослідження були відібрані зразки ґрунтів з різним техногенним навантаженням: завод «Радикал», ВАТ «Завод по переробці відходів «Енергія», Борщагівський хім.-фарм. завод, автодорога (просп. Ак. Палладіна), Дарницька ТЕЦ, Центральний автовокзал, а також у віддаленій від промислових об'єктів та автошляхів частині

Голосіївського лісу. Проби ґрунтів відбиралися з верхньої частини гумусового горизонту (0-10 см) методом конверту згідно ДСТУ 4287:2004.

Для гранулометричного аналізу в роботі застосовувався метод Сабаніна [5].

Витяжку органічної речовини проводили, використовуючи перекис водню з невеликою добавкою HNO_3 в хімічній лабораторії ІГМР НАНУ. В отриманій витяжці визначалася концентрація елементів. Одночасно визначалася кількість мікроелементів у мінеральному залишку після екстракції органічної речовини.

Визначення вмісту важких металів у підготовлених зразках проводилося методом ICP-MS аналізу. Проби розкладалися у суміші азотної та хлористої кислоти (5:1) в мікрохвильовій печі.

Результати та обговорення.

Механічний склад досліджуваних ґрунтів представлений в табл. 1. У ґрунтах всіх досліджуваних територій переважає піщана розмірна фракція. Суттєво піщаними є ґрунти заводу «Енергія», «Радикал» та Центрального автовокзалу, де вміст алевритової та глинистої фракцій не перевищує 10 %. Високі значення алевритової та глинистої складової вздовж досліджуваної автодороги (просп. Ак. Палладіна) пов'язаний скоріш за все з домішкою привозних чорноземних ґрунтів.

Таблиця 1.

Механічний склад ґрунтів м. Києва, % [6]

Об'єкт / Фракція	Піщана (>0,05 мм)	Алевритова (0,05-0,005 мм)	Глиниста (<0,005 мм)
Завод «Енергія»	94,4	4,5	1,1
Центральний автовокзал	88,15	5,7	3,62
Завод «Радикал»	87,2	8,4	2,4
Борщагівський ХФЗ	86,1	11,2	2,7
Дарницька ТЕЦ	75,1	16,8	7
Голосіївський ліс	54,3	32,58	12,22
Автодорога	40,25	40,58	18,16

Особлива роль в адсорбції важких металів відводиться глинистій фракції [1, 7, 8]. Це пояснюється, по-перше, високою адсорбційною властивістю тонкодисперсних частинок, по-друге, мінералогічними особливостями глинистої фракції. Вона містить у своєму складі глинисті мінерали та тонкодисперсну органічну речовину, які виступають природними сорбентами для важких металів. Трьохшарові мінерали, з решіткою, що розширюється (монтморилоніт, гідролюди), утримують йони важких металів в міжшарових проміжках і досить міцно на сколах кристалів мінералу. Елементи з радіусом йонів 0.052-0.093 нм (наприклад, Mn, Zn, Cu, Co, Ni і Cr) можуть займати позиції Al, Fe і Mg в октаедрах глинистих мінералів і фіксуватися в алюмосилікатах. Однак існують дані, що не всі важкі метали можуть поглинатися глинистими мінералами. Наприклад, свинець та кадмій мають великі йони, тому поглинання їх глинами не ефективно [7].

Також здатність тонко дисперсних мінералів поглинати мікроелементи залежить від мінералогічного складу. Наприклад, ємність катіонного обміну для деяких глинистих

мінералів наступна (на 100 г): каолінит - 3-15 мг-екв; іліт і хлорит - 10-40 мг-екв; монтморилоніт – 80-150 мг-екв; вермикуліт - 100-150 мг-екв [7].

Збільшення концентрацій мікроелементів відбувається головним чином у глинистій розмірній фракції ґрунтів (табл. 2), особливо інтенсивне для цинку та міді.

Вивчення мінерального складу глинистої фракції за допомогою рентгенівського фазового аналізу показало, що основними глинистими мінералами досліджуваних ґрунтів є гідроліти типу іліту, набухаючі смектити (монтморилоніт), каолінит. У всіх пробах до глинистої фракції за розмірністю входить тонкодисперсний кварц та польові шпати. Більшість проб (окрім ґрунтів заводу «Енергія» та Центрального автовокзалу) містять також кальцит.

Таблиця 2.

Вміст важких металів у фракціях ґрунтів Київського мегаполісу

Об'єкт	Фракції	Mn	Ni	V	Cr	Cu	Pb	Zn
Завод «Енергія»	піщана	300	8	10	10	50	100	
	алевритова	500	10	20	30	100	300	80
	глиниста	500	30	20	20	300	40	4000
Центральний автовокзал	піщана	350	30	10	40	60	30	80
	алевритова	450	40	30	60	150	80	100
	глиниста	400	40	40	40	100	50	600
Завод «Радикал»	піщана	300	10	10	40	50	30	80
	алевритова	400	10	30	50	100	60	80
	глиниста	450	50	50	80	100	40	400
Борщагівський ХФЗ	піщана	450	8	10	30	60	50	-
	алевритова	500	10	10	30	100	60	-
	глиниста	500	10	10	20	100	80	300
Дарницька ТЕЦ	піщана	300	8	20	10	50	40	5000
	алевритова	500	50	30	50	300	60	6000
	глиниста	500	60	50	50	300	100	8000
Голосіївський ліс	піщана	300	6	20	20	40	20	-
	алевритова	400	50	40	40	80	30	100
	глиниста	600	20	10	20	60	80	200
Автошляхи	піщана	300	8	30	10	40	30	
	алевритова	500	50	60	50	80	40	80
	глиниста	500	80	60	80	100	40	200

Алевритова частина ґрунтів також концентрує важкі метали у порівнянні з ґрунтом в цілому, але в меншій мірі, ніж глиниста складова. Виключенням є проби з Центрального автовокзалу та Голосіївського лісу, в яких Ni, Cu, Pb, Cr концентруються саме в цій розмірності. Також, у більшості проб накопичення свинцю відбувається у алевритовій фракції. Знаходження важких металів у даній фракції пояснюється присутністю у цій розмірності більшості акцесорних мінералів і продуктів хімічного та біологічного вивітрювання. Наприклад, в роботі [9] відмічено, що підвищений вміст кобальту та деяких інших мікроелементів в пилуватій фракції зв'язаний з наявністю мінералів полуторних оксидів.

У складі піщаної розмірності частини ґрунтів вміст важких металів залежить від наявності мікрровключень на зернах кварцу та польових шпатів, що складають дану фракцію.

На концентрацію мікроелементів у всіх розмірних фракціях ґрунту суттєвий вплив має також наявність частинок антропогенного походження: уламків будівельного матеріалу, пластмас, часточок металевих конструкцій, пилових викидів об'єктів промисловості та енергетики та ін.

Серед властивостей ґрунту, що в значній мірі впливають на міграцію та акумуляцію мікроелементів, одними з найважливіших вважаються фізико-хімічні властивості ґрунтово-поглинального комплексу (ГПК). Вони визначають характер і направленість сорбційних процесів, розчинність мікроелементів та їх комплексоутворення. Ґрунти м. Києва характеризуються низьким вмістом органічної речовини ($C_{\text{орг}} = 0,86-3,65\%$), що збільшується в межах лісопаркових зон (до $5,13\%$ у лісопарку «Пуца-Водиця»). Реакція середовища ґрунтів змінюється від кислої (завод «Радикал», Борщагівський хім.-фарм. завод) до нейтральної (Голосіївський парк, автомагістралі). Ємність катіонного обміну для ґрунтів, на яких розташовані техногенні об'єкти, коливається в межах $10,20-13,26$ мг-екв/100 г ґрунту; лісопаркової зони – $16,95-31,4$ мг-екв/100 г з переважанням обмінного кальцію (табл. 3). Вивчення сорбційної ємності ґрунтово-поглинального комплексу та буферності ґрунтів показало, що буферні властивості ґрунтів зменшуються вдвічі на техногенно-забруднених територіях порівняно з фоновими значеннями [10].

Таблиця 3.

Фізико-хімічні властивості ґрунтів Київської агломерації

Досліджувані об'єкти	$C_{\text{орг}}, \%$	$pH_{\text{в}}$	Обмінні катіони, мг-екв/100 г					
			H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	$СЄ$
Автомагістралі	2,52	6,9	6,20	8,20	1,90	0,21	0,40	16,91
Автостанції	1,59	6,6	0,89	9,86	0,72	0,59	0,08	12,14
ТЕЦ	1,69	6,5	2,86	9,60	0,55	0,16	0,06	13,23
З-д «Енергія»	0,86	5,6	3,03	6,19	1,46	0,17	0,20	11,05
З-д «Радикал»	3,65	5,1	5,4	9,10	1,10	0,16	0,42	16,18
Борщагівський ХФЗ	1,38	5,2	0,47	7,64	1,01	0,35	0,12	9,59
Завод Буревісник	1,05	-	0,66	7,00	1,09	0,52	0,1	9,37
Пуца-Водицький лісопарк	5,13	6,8	8,51	16,22	0,31	0,3	0,1	25,44
Парк Партизанської слави	3,61	6,1	7,99	10,50	0,31	0,23	0,07	19,1
Голосіївський ліс	2,7	7,6	1,42	19,93	0,86	0,58	0,08	22,87

Примітка: $СЄ$ – сорбційна ємність (сума обмінних катіонів), $pH_{\text{в}}$ – кислотно-лужна характеристика водної витяжки ґрунту, $C_{\text{орг}}$ – вміст органічного вуглецю.

Роль органічної речовини у сорбції важких металів показує розподіл хімічних елементів між органічною та мінеральною складовими ґрунту.

Результати досліджень показують переважаючий вміст важких металів у виділеній органічній складовій ґрунту (рис.). Порівняно із залишковою мінеральною частиною ґрунту його органічна складова вміщує у 5-10 разів більше Mn, Ni, Cr, Pb, Zn, P; у 2 рази більше Co, V, Cu. Ці елементи є досить рухомими при гіпергенних умовах. Вивільняючись з «материнських» мінералів, вони включаються у міграційні потоки та, зокрема, сорбуються розчинною та нерозчинною органічною речовиною.

Приблизно однаково розподіляється між виділеними складовими ґрунту олово, барій, літій. На мінеральну частину (фільтрат) припадає більше Ti, Zr, Nb, які в материнській породі входять зазвичай до складу важкорозчинних акцесорних мінералів, що майже не змінюються при процесах вивітрювання та ґрунтоутворення і присутні переважно в алевритовій фракції ґрунтів.

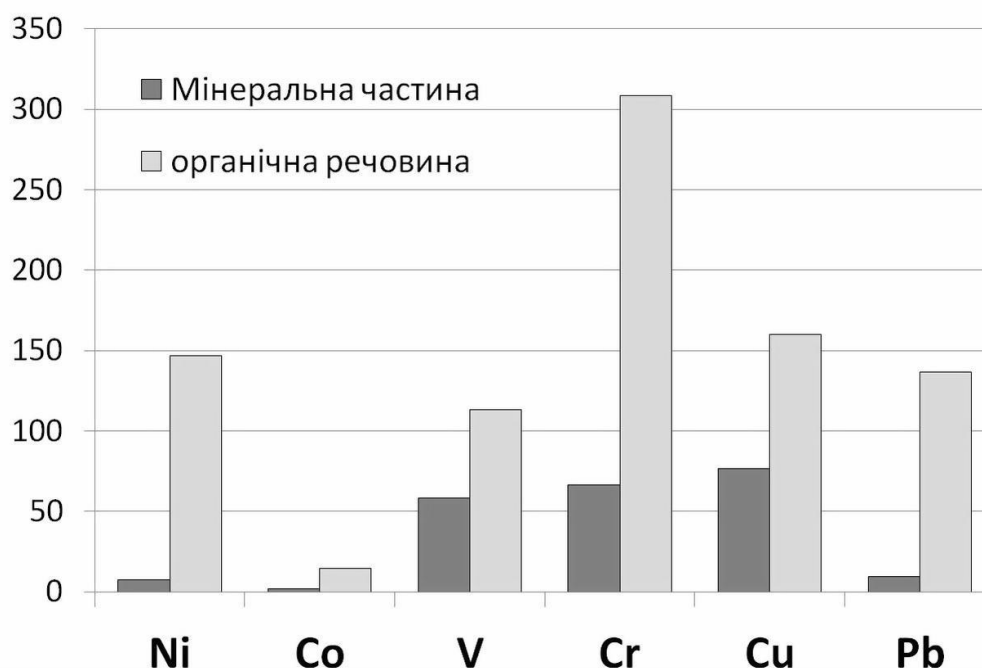


Рисунок. Вміст важких металів (мг/кг) в органічній та мінеральній частинах ґрунту

Органічна речовина твердої фази ґрунтів і ґрунтового розчину може містити у своєму складі метали в наступних формах: 1 – у складі рослинного опаду, залишків тварин і детриту у формі міцних комплексних металоорганічних сполук, найчастіше у вигляді хелатів з порфіриновими кільцями, протейногенними амінокислотами, поліфенолами; 2 – у формі гетерополярних солей з гумусовими кислотами; 3 – у формі комплексно-гетерополярних солей з гумусовими кислотами, де важкі метали входять в аніонну частину молекули комплексу; 4 – як адсорбенти гумусових кислот (наприклад, Mn і Fe) [11].

Форми зв'язку розчинних органічних речовин з ВМ можуть бути різноманітні, однак переважно реакції йдуть шляхом утворення солей гумусових кислот з катіонами важких металів та комплексоутворення хелатного типу.

Висновки. Суттєвий вплив на перерозподіл мікроелементів, в тому числі важких металів, має гранулометричний склад ґрунту. В умовах сильного антропогенного навантаження від різних промислових об'єктів в урбанізованих ґрунтах показано збільшення концентрацій

мікроелементів, головним чином, у глинистій розмірній фракції ґрунтів, особливо інтенсивне для цинку та міді. Ця особливість пояснюється здебільшого високою адсорбційною властивістю тонкодисперсних частинок та наявністю глинисті мінералів і тонкодисперсної органічної речовини, які, в свою чергу, виступають природними сорбентами для мікроелементів.

В умовах м. Києва експериментально встановлено, що для урбанізованих ґрунтів спостерігається значне зменшення (в 2 рази і більше) кількості обмінних катіонів. Це, в свою чергу, знижує можливість утворення фіксованих форм металів, зменшує буферність і захисні властивості ґрунтів. Ґрунти лісопаркових зон Києва мають вищі захисні властивості порівняно з техногенними об'єктами, що пояснюється їх меншою техногенною деградованістю.

Література:

1. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д. В. Ладонин // Почвоведение. - 2002. - №6. - С.682-692.
2. Мотузова Г. В., Безуглова О. С. Экологический мониторинг почв / Г. В. Мотузова, О. С. Безуглова. - М.: Академический проект; Гаудеамус, 2007. - 237 с.
3. Вернадский В.И. О количественном учете химического атомного состава биосферы / В. И. Вернадский // Избранные сочинения. - М., Изд-во АН СССР.1954, - Т.1 - 696с.
4. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В. Б. Ильин. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. - 151 с.
5. Фролов В. Т. Литология: учеб. пособие / В. Т. Фролов. - М.: Изд-во МГУ, 1993. - Кн. 2. - 432 с.
6. Самчук А.І., Кураєва І.В., Гродзинська Г.А., Вовк К.В., Войтюк Ю.Ю., Злобіна К.С., Стадник В.О., Огар Т.В., Небесний В.Б., Гончар Г.Ю. Важкі метали в об'єктах довкілля Київського мегаполісу / за редакцією А.І. Самчука, І.В. Кураєвої – К.:Наш формат, 2019. – 164 с.
7. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев. - Л.: Агропромиздат, 1987. - 142 с.
8. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. London; New York: CRC, Boca Raton, 2001. 413 p.
9. Белюченко И. С. Вопросы защиты почв в системе агроландшафта / И. С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. - 2014. - 95(1). – С. 1-32.
10. Вовк К.В. Геохімія мікроелементів в об'єктах довкілля Київської агломерації. Автореф. дис...канд.геол.наук: 04.00.02. Київ, 2018.
11. Переломов Л.В., Чилачава К.Б., Швыкин А.Ю., Атрощенко Ю.М. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами / Л. В.Переломов, К. Б. Чилачава, А. Ю. Швыкин, Ю. М. Атрощенко // Агрехимия. - 2017. - № 2. - С. 99-107.