Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія.
Vìsnik Dnìpropetrovs'kogo unìversitetu. Serìâ Bìologìâ, ekologìâ
Visnyk of Dnipropetrovsk University. Biology, ecology.

Visn. Dnìpropetr. Unìv. Ser. Bìol. Ekol. 2015. 23(1), 3–9.

doi:10.15421/011501

ISSN 2310-0842 print
ISSN 2312-301X online

www.ecology.dp.ua

УДК 577.486:634.9

Геохімічні бар'єри в розподілі мангану в едафотопах Присамар'я Дніпровського

Н.М. Цвєткова, Є.О. Тагунова

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, Україна

Проведено теоретичне узагальнення закономірностей утворення геохімічних бар'єрів на шляху розповсюдження мікроелементів у ґрунтовому покриві. Охарактеризовано екологічну роль мікроелементів і шляхи їх перерозподілу у природному середовищі, описано фактори акумуляції та міграції мікроелементів у ландшафтах, зазначено відмінності у рухомості елементів залежно від їх електрохімічних властивостей. Експериментально досліджено вміст мангану в едафотопах Присамар'я Дніпровського, зокрема в чорноземі звичайному різнотравно-кострицево-ковилового степу, солонцево-солончакових лучно-лісових ґрунтах заплави р. Самара, заплавному лучно-лісовому ґрунті та дерново-борових ґрунтах арени. За результатами атомно-абсорбційного аналізу середньостатистична концентрація мангану в горизонті 0–50 см вказаних ґрунтів складає, відповідно, 495 ± 24, 610 ± 223, 810 ± 220 і 51 ± 11 мг/кг абсолютно сухого ґрунту. Вивчено ємність поглинання, вміст гумусу, склад обмінних катіонів, pH, сухий залишок ґрунтів об'єктів дослідження, оцінено вплив наведених властивостей ґрунтів на розподіл мангану. З'ясовано розподіл мангану за ґрунтовим профілем досліджуваних едафотопів. Запропоновано вважати геохімічними бар'єрами в розподілі даного мікроелемента горизонти ґрунтів, у яких спостерігається його відносне накопичення, зокрема в гумусових горизонтах чорнозему звичайного різнотравно-кострицево-ковилового степу, заплавного лучно-лісового ґрунту та дерново-борових ґрунтах арени й акумуляція мангану в ілювіальному горизонті солонцево-солончакових лучно-лісових ґрунтів заплави р. Самара.

Ключові слова: ґрунт; мікроелементи; важкі метали; рухомість елементів; гранулометричний склад ґрунту

Geochemical barriers of manganese distribution in edaphotopes of Dnieper Prysamarye

N.M. Tsvetkova, Y.O. Tagunova

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine

Microelement composition is an important condition of edaphotopes as the major, summarizing parts of any biogeocenosis. Microelements in ultra-microquantity are necessary for vital functions of all organisms, but their anthropogenic accumulation and transformation in soil environment represents a real threat for living organisms' health and stability of the biosphere as a whole. Geochemical barriers are local zones where the conditions of elemental migration are significantly different, resulting in accumulation of some chemical elements. The relevance of geochemical barriers' study consists in the prospective possibility of artificial limitation of the migration of polluting elements in the environment. The aim of this research is to determine the role of geochemical barriers in distribution and migration of manganese in edaphotopes of Dnieper Prysamarye. Content of manganese in soils, regularity of its distribution and relationship between a number of physical and chemical properties of soils were considered in the course of investigation. Besides, this paper summarizes the main features and regularities of the different geochemical barriers' formation. Manganese content in soils was analyzed by atomic absorption spectrophotometry. The objects of the research are edaphotopes of the biogeocenoses of Dnieper Prisamarye situated in steppe zone of Ukraine, subzone of forb-fescue-stipa steppe. According to our data, the average concentrations of manganese in the horizons of 0–50 cm of ordinary chernozem, alkaline-saline meadow-forest soil, floodplain meadow-forest and sod upland soils are 495 ± 24, 610 ± 223, 810 ± 220, 51 ± 11 mg/kg of ovendry weight soil, respectively. Furthermore, the authors investigated the correlation between the content of manganese and absorption capacity, humus content, composition of exchange cations, pH and dry residue of soils under study. The results obtained demonstrate that specific soil horizons can be regarded as geochemical barriers in the dissemination of manganese. Furthermore, it was found that the greatest impact on the distribution of manganese was exerted by pH (and, consequently, the carbonate content) and amount of

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна
Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, Gagarin Ave., 72, Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine
Tel.:+38-067-727-58-20. E-mail: zapisky@bk.ru

humus in soil. This fact allows to consider pH and humus content as the geochemical and biological barriers for migration of manganese, respectively. It has been also concluded that establishing of the relation between physical and chemical properties of soil and its microelement composition could give an opportunity to regulate the content of microelements in edaphotopes of different biogeocenoses and to improve their living conditions thereby.

Keywords: soil; microelement; heavy metal; release; granulometric composition

Вступ

Ґрунт як полідисперсне та багатофазне природне тіло має низку поглинальних механізмів і може містити в собі фізико-хімічні та біогеохімічні бар'єри на шляху міграції хімічних елементів, зокрема мікроелементів, що входять до його складу. Враховуючи життєву необхідність мікроелементів для нормального існування живих істот, з одного боку, а також потенційну небезпеку від збільшення їх кількості у ґрунті – з іншого, дослідження ґрунтових геохімічних бар'єрів як факторів перерозподілу мікроелементів у довкіллі надзвичайно важливий (Adriano, 1992; Il'in, 1995; Kovda and Zonn, 1995; Glazovskaja, 1999; Perel'man, 2000; Bezzar et al., 2010; Yurkevich et al., 2012; Kosheleva et al., 2014; Maximovich and Khayrulina, 2014).

Геохімічні бар'єри пов'язані з відмінностями хімічних властивостей конкретних середовищ і вони проявляються насамперед на межах природних ландшафтів, а також між природними, техногенними утвореннями та між генетичними горизонтами ґрунтового профілю (Obrador et al., 2007; Boguslavsky and Krivenko, 2010; Tokmachev et al., 2010; Lin et al., 2013; Bobyliov et al., 2014; Maximovich and Khayrulina, 2014).

Швидкість руху речовин і конкретних хімічних елементів у технобіогеохімічних потоках залежить від: 1) фізико-хімічних характеристик речовин і елементів (активність, розчинність); 2) характеру середовища, через яке переміщується цей потік. У зв'язку з тим, що на шляху руху речовин і конкретних хімічних елементів властивості середовища мінливі, виникають ділянки, де умови міграції відмінні, що викликає зменшення рухомості деяких речовин, їх накопичення, тобто виникнення геохімічних бар'єрів. Бар'єри можуть утворювати окиснення, випаровування, відновлення, кислотність, лужність, адсорбція (Perel'man, 2000; Burak et al., 2010; Rajapaksha et al., 2012; Mundus et al., 2012). Так, сульфатний геохімічний бар'єр утворюється в місцях стикання сульфатних вод із водами, які містять *Ba*, *Sr*, *Ca*. Із води випадають сульфати лужноземельних металів. У результаті спостерігається гіпсування та кальцитизація порід і ґрунтів. У породах формуються епігенетичні барити, целестини, стронціаніти.

Лужний геохімічний бар'єр утворюється на ділянках різкої зміни кислих вод нейтральними або слаболужними, тобто його утворення супроводжується збільшенням величини pH, і сполуки металів випадають в осад (Huang et al., 2009; Bartzas and Komnitsas, 2010).

Ферменти, які беруть участь у перетравленні речовин у живій клітині та пов'язані з диханням, активуються іонами Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}. Процес окиснення стимулюється присутністю в середовищі бору та титану. Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+} входять до складу ферментів, які забезпечують фотосинтез, у свою чергу на інтенсивність фотосинтезу чинить вплив присутність *B*, *Co*, *Al*, *Mo*. Рух речовин в організмі, нуклеїновий обмін та біосинтез білків визначаються концентрацією багатьох катіонів (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}). Мікроелементи тут не лише входять до складу ферментів, а й утворюють комплексні сполуки типу хелатів із нуклеїновими кислотами та їх компонентами, стабілізуючи структуру останніх і прискорюючи процеси синтезу білків. Мікроелементи беруть участь у процесах синтезу вітамінів B_{12} (*Co*), C (*Mn*), D (*Mn*), B_1 (*Mn*, *Zn*), входять до складу гормону щитоподібної залози (I^{2+}), стимулюють дію гормону гіпофіза (*Cu*) тощо (Kabata-Pendias and Pendias, 1989; Jigau et al., 2014).

У ґрунтотвірному процесі мікроелементам також належить важлива роль. Мікроелементи залучені в процеси розкладання рослинних залишків, процеси синтезу гумінових речовин, утворення органомінеральних сполук і навіть у руйнування мінеральних компонентів ґрунту.

Відома певна кореляційна залежність: мікроелементи – ферменти – біологічна активність ґрунтів – ґрунтова родючість. «Роль мікроелементів у ґрунті, – за Troickij (1969), – в основному зводиться до їх впливу на характер обміну речовин у мікроорганізмів, до активації ферментів і біохімічних процесів кореневої системи та біосинтезу гумусу… У синтезі гумінової кислоти безпосередньо беруть участь мікроелементи середини IV групи великого періоду Періодичної системи, особливо *Mn*, *Fe*, *Cu*, *Zn*».

Мікроелементи в ландшафті переміщуються різноманітними шляхами. Розрізняють водну, біогенну та повітряну міграцію. У водному середовищі виокремлюють зовнішній і внутрішній фактори, які визначають міграцію елементів. Зовнішні фактори – це температура, вологість, величина окисно-відновного потенціалу, реакція середовища, наявність органічних і мінеральних сполук. Внутрішні фактори міграції – це будова атомів елементів, яка визначається рухомим потенціалом (картль) – відношенням валентності (ω) або заряду іона до його радіуса *r* (Fersman, 1937; Gol'dshmidt, 1938): $j = \omega / r$, де *j* – рухомий потенціал, ω – валентність або заряд іона, *r* – радіус іона.

Ще Гольдшмідт (Gol'dshmidt, 1938) серед мікроелементів вирізняв елементи з низьким іонним потенціалом < 1,4 – це *Li*, *Rb*, *Cs*, які належать до сильних основ, мігрують у формі катіонів у вигляді істинних розчинів. Усі їх сполуки добре розчинні. Елементи з іонним потенціалом до 3 (*Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Sr*, *B*) пересуваються в катіонній формі у вигляді істинних розчинів, утворюють різні за силою основи, які випадають в осад під час підлуговування. Ці мікроелементи осаджуються також сульфатами (*Sr*), карбонатами (*Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Sr*, *Ba*), випадають в осад у вигляді основних солей (*Cu*). Можлива міграція в колоїдному стані, у вигляді механічних зависей і комплексних сполук. Мікроелементи з іонним потенціалом від 3 до 7 (*Be*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Ti*) утворюють амфотерні окисли, мають високу чутливість до реакції середовища, легко випадають в осад у разі зміни останньої. Мігрують у вигляді комплексних сполук у колоїдному стані та з механіч-

ними зависями. Мікроелементи з іонним потенціалом понад 7 (B^{3+}, V^{5+}, Cr^{6+}, As^{5+}, Mo^{4+}) мігрують у формі аніонів у вигляді істинних розчинів, осаджуються багатьма катіонами. Наприклад, аніони хрому – плюмбумом та кальцієм, арсену – ферумом, купрумом і плюмбумом, бору – кальцієм і магнієм, молібдену – плюмбумом, купрумом, ферумом, ванадію – купрумом, нікелем, цинком, плюмбумом. Рухомість сполук підвищується в лужному середовищі. Загалом такі елементи як *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Sr*, *Ba* більш рухомі в кислому середовищі; V^{5+}, Cr^{6+}, As^{5+}, Mo^{4+} лабільні в лужних умовах. *Li*, *F*, *Br*, *Rh*, *I*, *Cs* практично однаково рухомі в широкому діапазоні *pH* (Kovda and Zonn, 1995; Glazovskaja, 1999; Perel'man, 2000; Davydova et al., 2014).

На розчинність сполук мікроелементів значно впливає їх концентрація у розчині. За дуже малих концентрацій мікроелементи не випадають в осад при зміні реакції середовища. Розчинність мікроелементів збільшується за великої кількості тепла та вологи.

У карбонатних ґрунтах *Ca* конкурує з *Mn* та *Zn*, витісняючи їх із комплексних сполук (кількість кальцію набагато більша, ніж мангану та цинку), вивільнений манган окиснюється та випадає в осад, цинк поглинається ґрунтовими колоїдами (в обмінному, адсорбованому стані тощо). Із стійкіших комплексів витиснення катіонів кальцієм практично не відбувається. Випадання останніх можливе під час підлуговування на контакті з карбонатними горизонтами, де ґрунтові горизонти втрачають значну частину важких металів (мікроелементів) (*Mn*, *Co*, *Cu*, *Ni*, *Cr*, *Zn*) (Zyrin, 1968; Obrador et al., 2007).

У цілому органічна речовина сприяє поглинанню мікроелементів ґрунтами, навіть при утворенні рухомих сполук більша частина їх випадає в осад у межах ґрунтового профілю, зумовлюючи лише диференціацію мікроелементів за генетичними горизонтами.

У гумусових горизонтах ґрунтів зв'язок мікроелементів з органічною речовиною проявляється в коефіцієнтах кореляції між валовим умістом мікроелемента та кількістю гумусу. Проте можливе накопичення мікроелементів у верхній частині ґрунтового профілю і без гумусу (Rabinovich, 1969; Burak et al., 2010; Jigau et al., 2014). Наприклад, Mn^{4+} у верхніх горизонтах профілю може накопичуватись у результаті витіснення його з комплексних сполук кальцієм. Можливе входження мікроелементів до складу колоїдів або адсорбція їх на поверхні колоїдних систем, у випадку переважання колоїдів у верхній частині профілю (Peiyue et al., 2014).

Водна, біогенна та повітряна міграція мікроелементів (важких металів) здійснюється в різних частинах Землі: літосфері, гідросфері та педосфері. Міграція в педосфері має низку особливостей, зумовлених високою біогенністю ґрунтів, величезною щільністю живої речовини, високим енергетичним потенціалом мінеральних і органічних компонентів, значною поглинальною здатністю (Perel'man, 2000).

Педосфера – потужний бар'єр, поглинач мікроелементів на шляху міграції їх у великому геологічному кругообізі. У ґрунтах міститься основна маса біогенних елементів, затримується та поглинається у складі живої речовини, органічних речовин індивідуальної природи, в гумусових сполуках, у складі ґрунтових колоїдів, у ґрунтових новоутвореннях, сольових акумуляціях тощо. Мікроелементи, у тому числі манган, у ґрунтово-поглинальному комплексі можуть міститися у складі обмінних катіонів, у кристалічній ґратці вторинних глинистих мінералів, у складі вторинних колоїдних мінералів, оксидів, карбонатів, сульфатів тощо, у сорбованому стані на поверхні колоїдних систем. Найбільше значення має участь мікроелементів, зокрема мангану, у складі вторинних мінералів (Mundus et al., 2012; Kosheleva et al., 2014; Peiyue et al., 2014).

До колоїдної та передколоїдної фракції ґрунтів належить велика кількість мікроелементів. Це проявляється у збагаченні мікроелементами мулистої фракції ґрунтів. Особливо чітко виражене накопичення в мулистій фракції елементів групи феруму, у тому числі мангану. Близько 60–80% умісту мікроелементів у валовій формі припадає на мулисту фракцію.

Карбонатні новоутворення (білоочки, журавчики, лесові ляльки) містять підвищені кларки стронцію, барію та мангану. Ґрунтові конкреції містять близько 80% *Mn*.

Рухомість елементів у ґрунті характеризується коефіцієнтом водної міграції K (%) – відношенням умісту мікроелемента в щільному осаді води до вмісту його у ґрунті або породі. Рухомість мангану значно змінюється залежно від умов середовища: манган рухомий і слабкорухомий у відновному середовищі ($K = n – 0,1n$) та інертний в окисному ($K = 0 – 0,1n$) (Glazovskaja, 1999; Perel'man, 2000).

У степових умовах за недостатньої кількості вологи, високого окисно-відновного потенціалу, збагаченості ґрунтів основами, нейтральної реакції середовища та стабільності кількості гумусу мікроелементи родини феруму втрачають рухомість, міцно фіксуються у ґрунтах і практично не виносяться. У ландшафтах із засоленими ґрунтами, особливо із солонцями та солодями, лужна реакція, рухомість гумусу та соди, низькі значення окисно-відновного потенціалу зумовлюють збільшення рухомості мангану, феруму, купруму, молібдену, ванадію. Міграція елементів відбувається у формі органомінеральних і мінеральних компонентів, у колоїдному вигляді та у формі простих солей (Kabata-Pendias and Pendias, 1989; Bezzar et al., 2010).

Головний фактор, який зумовлює кларк елемента у ґрунті, це ґрунтотвірна порода. Проте в межах однієї й тієї самої кори вивітрювання варіювання вмісту мікроелементів у ґрунтах може бути значним. Для ґрунтів складений ряд за ступенем варіювання мікроелементів, який убуває: $Mn >> B > (Cu > Zn > Ni > Co > V > Cr) > Mo > I$ (Jakushevskaja, 1973). Як видно, найімливіший у ґрунтах уміст мангану.

У межах кожної ґрунтової провінції порівняно з фоновим умістом є ґрунти з підвищеною або зниженою кількістю мікроелементів (Vinogradov, 1967; Adriano, 1992; Pakhomov and Brygadyrenko, 2005). Це зумовлено процесом перерозподілу мікроелементів між компонентами елементарних ландшафтів, таких як елювіальний ландшафт, транселювіальний, супераквальний (гідроморфний) та аквальний ландшафти. Автоморфні елювіальні ландшафти втрачають частину мікроелементів, які мігрують із поверхневим і внутрішньоґрунтовим стоком. Транселювіальні також втрачають мікроелементи, але частина їх утримується, випадаючи з розчинів та зави-

сей. У трансакумулятивних ландшафтах відбувається значна акумуляція елементів, принесених із поверхневим і внутрішньогрунтовим стоком. Ще більше акумуляція елементів виражена в підпорядкованих гідроморфних ландшафтах заплав і озер. У заплавах річок накладається додатково процес механічної акумуляції мікроелементів із паводкових вод. Заплави великих річок виступають своєрідними вловлювачами (бар'єрами, фільтрами) на шляху міграції елементів. Ті елементи, які не затримуються у ґрунтах вододільних площин, надходять у заплави, де принесений матеріал накопичується (Glazovskaja, 1999; Burak et al., 2010; Lin et al., 2013; Davydova et al., 2014; Kosheleva et al., 2014).

Мета даної статті – визначити роль геохімічних бар'єрів у розповсюдженні та міграції мангану у профілі ґрунтів Присамар'я Дніпровського.

Матеріал і методи досліджень

Як об'єкт дослідження обрано такі ґрунти Присамар'я Дніпровського (Дніпропетровська область України): 1) чорнозем звичайний різнотравно-кострицево-ковилового степу – зникаючого ландшафту, а також важливого елемента екосистемного різноманіття, який необхідно вивчати з метою збереження та відновлення; 2) лучно-лісові ґрунти та солонцево-солончакові лучно-лісові ґрунти центральної заплави; 3) дерново-борові ґрунти арен степових річок.

Зразки ґрунтів відбирали за загальноприйнятою у ґрунтознавстві методикою. Вміст мангану визначали атомно-абсорбційним методом, витяжка азотнокисла. Результати дослідження обробляли методами варіаційної статистики за допомогою пакету програм Statistica 7.0. Значення, наведенні у статті, являють собою середнє арифметичне з 31–52 значень.

Результати та їх обговорення

Материнська порода під час вивітрювання постачає до профілю ґрунту хімічні елементи, у тому числі мікроелементи (важкі метали). Кліматичні, фізико-хімічні та біологічні фактори зумовлюють трансформацію та заміщення цих елементів. Істинні та колоїдні розчини мікроелементів, що утворюються у ґрунті, переміщуються з одного горизонту в інший, у результаті один горизонт виявляється відносно збідненим, а інший – збагаченим різноманітними речовинами й окремими хімічними елементами.

Уміст мангану у чорноземі звичайному різнотравно-кострицево-ковилового степу. Середньостатистична концентрація мангану в горизонті 0–50 см складає 495 ± 24 мг/кг абсолютно сухого ґрунту; розподіл за ґрунтовим профілем (табл. 1) свідчить про біогенну акумуляцію мангану в гумусовому горизонті порівняно з материнською породою. Найбільшу роль у розподілі мангану за ґрунтовим профілем відіграє карбонатний геохімічний та біологічний бар'єр.

Таблиця 1

Розподіл мангану (мг/кг) за профілем чорнозему звичайного різнотравно-кострицево-ковилового степу (n = 50)

Горизонт ґрунту, см	A 0–10	AB 40–50	B 90–100	BC 130–140	C 180–200
x ± SD	490 ± 27	510 ± 21	320 ± 32	390 ± 28	388 ± 38

Результати гранулометричного та хімічного аналізу чорнозему звичайного (табл. 2, 3) свідчать про кореляцію вмісту мангану з гумусом, фракцією фізичної глини та катіоном Ca^{2+} у ґрунті.

Таблиця 2

Гранулометричний склад чорнозему звичайного різнотравно-кострицево-ковилового степу (n = 32)

Горизонт, см	Уміст, %						Фракції, см	
	пісок		пил			мул		
	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001	фізична глина <0,01	фізичний пісок >0,01
0–10	0,16	1,1	30,8	10,8	8,4	41,4	60,6	39,4
40–50	0,11	5,8	27,0	13,2	5,6	41,2	60,0	40,0
80–90	0,16	3,8	32,1	16,7	7,0	33,3	57,1	42,9
140–150	0,07	2,1	37,1	6,9	7,7	36,6	51,1	48,9

Таблиця 3

Ємність поглинання, гумус, склад обмінних катіонів, pH, сухий залишок чорнозему звичайного різнотравно-кострицево-ковилового степу (n = 40)

Горизонт, см	Сухий залишок, %	Гумус, %	pH водної витяжки	Гідролітична кислотність	Ємність поглинання	Катіони, мг-екв на 100 г ґрунту			
						Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
0–10	0,02	6,1	7,0	1,13	33,1	29,3	3,2	0,41	–
40–50	0,03	4,6	7,0	0,70	39,1	23,0	2,8	0,43	–
80–90	0,10	3,6	8,1	1,16	40,1	21,6	3,4	0,33	–
140–150	0,10	2,2	8,2	0,33	18,6	14,6	1,8	0,19	–

Уміст мангану в солонцево-солончакових лучно-лісових ґрунтах заплави р. Самара. Середньостатистичний уміст мангану в солонцево-солончакових лучно-лісових ґрунтах (шар 0–50 см) складає 610 ± 223 мг/кг абсолютно-сухого ґрунту. Розподіл за генетичними горизонтами (табл. 4) демонструє накопичення мангану в ілювіальному горизонті (20–50 см). Для мангану в лучно-лісових солонцево-солончакових горизонтах властива одночасна наявність двох процесів, що відбуваються в ґрунті: вилуговування мангану з верхнього гумусового горизонту та акумуляція в перехідному гумусо-акумулятивному ілювіальному сольовому горизонті.

Таблиця 4

Розподіл мангану (мг/кг) у солонцево-солончакових лучно-лісових ґрунтах заплави р. Самара (n = 31)

Горизонт ґрунту, см	A 0–10	AB 20–30	B 50–60	BC 75–85	C 140–150
x ± SD	400 ± 99	1000±251	450 ± 116	180 ± 45	200 ± 53

Пріоритетна роль у накопиченні мангану в сольовому горизонті належить геохімічному бар'єру; гранулометричний склад і хімічний аналіз лучно-лісового солонцево-солончакового хлоридно-сульфатного ґрунту наведений у таблицях 5 та 6.

Таблиця 5

Гранулометричний склад лучно-лісового солонцево-солончакового хлоридно-сульфатного ґрунту (n = 32)

Горизонт, см	Уміст, %						Фракції, см	
	пісок		пил			мул		
	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001	фізична глина <0,01	фізичний пісок >0,01
0–10	11,86	8,26	18,19	6,26	9,82	39,61	55,69	44,31
25–35	14,76	17,39	10,81	4,66	8,23	32,69	45,58	54,42
45–55	21,81	15,51	12,25	3,55	5,70	30,94	40,19	59,81
85–95	16,15	10,01	11,47	3,69	4,65	31,00	39,35	60,65

Таблиця 6

Ємність поглинання, гумус, склад обмінних катіонів, pH, сухий залишок лучно-лісового солонцево-солончакового хлоридно-сульфатного ґрунту (n = 40)

Горизонт, см	Сухий залишок, %	Гумус, %	pH водної витяжки	Гідролітична кислотність	Ємність поглинання	Катіони, мг-екв на 100 г ґрунту			
						Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
0–10	1,184	12,7	7,3	1,92	34	6,56	9,44	0,010	0,339
25–35	0,51	3,1	8,2	0,87	36	4,40	10,00	0,015	0,470
45–55	0,97	3,2	7,7	0,52	32	4,06	8,7	0,010	0,517
85–95	1,52	1,9	7,7	0,52	40	3,60	6,9	0,015	0,270

Манган у заплавному лучно-лісовому ґрунті. Концентрація мангану значно збільшується у верхньому гумусованому горизонті внаслідок біогенної акумуляції (табл. 7) у заплавному лучно-лісовому ґрунті (діброви в центральній заплаві степової річки), порівняно з материнською породою. Хімічний аналіз лучно-лісового ґрунту (табл. 8, 9) підтверджує та ілюструє вплив біогенного фактора на вміст мангану в акумулятивному гумусовому горизонті – вміст гумусу становить 9%, удвічі більше, ніж у материнській породі (4,2%), фракція фізичної глини – 69,9%, ємність поглинання 41,68 мг-екв/100 г ґрунту тощо. Окрім того, манган у лучно-лісовому ґрунті заплави може бути привнесений внутрішнім і зовнішнім гідропотоком із плакору.

Таблиця 7

Розподіл мангану (мг/кг) у заплавному лучно-лісовому ґрунті (n = 52)

Горизонт	0–10	40–50	75–85	130–140	190–200
x ± SD	891 ± 290	750 ± 210	500 ± 98	370 ± 110	280 ± 84
V, %	32	29	20	29	30

Таблиця 8

Гранулометричний склад заплавного лучно-лісового ґрунту на алювіальних відкладах (n = 35)

Горизонт, см	Уміст, %						Фракції, см	
	пісок		пил			мул		
	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001	фізична глина <0,01	фізичний пісок >0,01
15–25	0,33	13,53	10,76	5,82	16,58	47,25	69,65	30,35
40–50	2,59	39,50	5,86	2,04	10,35	35,58	47,97	52,05
75–85	3,29	49,05	4,25	1,43	7,85	30,82	40,10	59,90
130–140	3,07	70,30	3,07	–	1,62	19,92	21,61	78,39
200–210	3,38	77,70	1,40	2,17	0,40	14,22	16,79	83,21

Таблиця 9

Ємність поглинання, гумус, склад обмінних катіонів, pH, сухий залишок у профілі заплавного лучно-лісового ґрунту на алювіальних відкладах (n = 35)

Горизонт, см	Сухий залишок, %	Гумус, %	pH водної витяжки	Гідролітична кислотність	Ємність поглинання	Катіони, мг-екв на 100 г грунту			
						Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
15–25	0,099	9,04	6,4	1,22	41,68	22,6	12,0	0,43	1,27
40–50	0,125	5,76	7,5	1,75	28,48	12,4	8,8	0,34	1,27
75–85	0,118	5,13	6,8	1,05	21,89	9,8	6,2	0,33	1,13
130–140	0,939	4,55	6,4	1,06	13,76	3,8	4,8	0,27	0,73
200–210	0,112	4,21	6,4	1,13	7,86	6,8	1,0	0,20	0,26

Концентрація мангану в дерново-борових ґрунтах арени. Ґрунти дерново-борові характеризуються підвищеним умістом мангану у верхньому гумусованому горизонті – тут діє біогенний фактор накопичення даного елемента (табл. 10). Ступінь варіювання концентрації мангану за глибиною ґрунтового профілю становить 25–35%. Результати хімічного аналізу дерново-борових ґрунтів (табл. 11, 12) демонструють вплив pH і гумусу на вміст мангану в ґрунті, коефіцієнти кореляції високі, гумус та pH можна вважати біологічними та хімічними бар'єрами поширення *Mn* у ґрунті.

Таблиця 10

Розподіл мангану (мг/кг) у дерново-борових ґрунтах арени (n = 40)

Горизонт ґрунту, см	0–10	40–50	120–130	190–200
x ± SD	102 ± 35	10 ± 3	12 ± 3	8 ± 2
V, %	35	30	26	25

Таблиця 11

Гранулометричний склад дерново-борового ґрунту арени (n = 32)

Горизонт, см	Уміст, %						Фракції, см	
	пісок		пил			мул		
	1–0,25	0,25–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001	фізична глина <0,01	фізичний пісок >0,01
0–15	12,8	75,4	2,7	0,31	0,73	7,4	8,41	91,59
55–65	18,1	72,4	3,4	–	0,92	4,7	5,61	94,36
125–135	13,3	68,8	3,0	0,65	0,92	12,4	13,96	86,04
210–220	28,6	65,3	0,3	0,20	0,08	5,4	5,64	94,36

Таблиця 12

Ємність поглинання, гумус, склад обмінних катіонів, pH, сухий залишок дерново-борового ґрунту арени (n = 32)

Горизонт, см	Сухий залишок, %	Гумус, %	pH водної витяжки	Гідролітична кислотність	Ємність поглинання	Катіони, мг-екв на 100 г ґрунту			
						Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
0–15	0,091	2,73	5,8	3,94	4,16	2,0	1,5	0,20	0
55–65	0,003	0,46	6,4	1,43	3,17	0,8	1,3	0,17	0,27
125–135	0,080	0,67	6,6	5,00	6,56	1,9	1,1	0,16	0
210–220	0,003	0,17	6,5	1,50	3,54	1,3	1,0	0	0

Отримані результати узгоджуються з даними дослідників, які вивчали закономірності розподілу мангану в ґрунтовому покриві Присамар'я Дніпровського (Yakuba, 2005; Tsvetkova and Dubina, 2008), та відповідають фоновому вмісту даного мікроелемента у ґрунтах регіону дослідження (Fatieiev and Pashchenko, 2003).

Інтерпретація даних із розподілу мангану в едафотопах біогеоценозів Присамар'я Дніпровського в аспекті існування геохімічних бар'єрів для його міграції у ґрунтах проводилася вперше. Разом із тим, отримані результати цілком узгоджуються з висновками, зробленими дослідниками, які працювали в інших природних умовах. Зокрема, гумусовий горизонт розглядається як техногенний та органосорбційний геохімічний бар'єр у міських ґрунтах (Titenko and Kulik, 2012) та ґрунтах територій, що межують із залізорудними гірничо-збагачувальними комбінатами (Savosko, 2000).

Висновки

Середньостатистичний уміст мангану у верхніх горизонтах ґрунтів Присамар'я Дніпровського варіює в інтервалі 102–891 мг/кг. На міграцію та акумуляцію досліджуваного елемента чинять вплив геохімічні та біологічні ґрунтові бар'єри. Регулювання вмісту вже накопиченого мангану можливе шляхом створення штучних геохімічних бар'єрів. Генетичні горизонти ґрунту можна розглядати як сукупність геохімічних бар'єрів міграції та акумуляції мангану в ґрунтовому профілі. З'ясовано, що в чорноземах звичайних найбільша кількість карбонатів та гумусу припадає на горизонти АВ та В, тому геохімічний та біологічний бар'єр міграції відіграє найбільш суттєву роль у розподілі мангану за ґрунтовим профілем чорнозему звичайного.

Бібліографічні посилання

Adriano, E.D.C., 1992. Biogeochemistry of trace metals. Lewis Publishers, London, Tokyo.

Bartzas, G., Komnitsas, K., 2010. Solid phase studies and geochemical modelling of low-cost permeable reactive barriers. J. Hazard. Mater. 183, 301–308.

Bezzar, A., François, D., Ghomari, F., 2010. Geochemical study of clays used as barriers in landfills. C. R. Geosci. 342(9), 695–700.

Bobyliov, Y.P., Brygadyrenko, V.V., Bulakhov, V.L., Gaichenko, V.A., Gasso, V.Y., Didukh, Y.P., Ivashov, A.V., Kucheriavyi, V.P., Maliovanyi, M.S., Mytsyk, L.P., Pakhomov, O.Y., Tsaryk, I.V., Shabanov, D.A., 2014. Ekologija [Ecology]. Folio, Kharkiv (in Ukrainian).

Boguslavsky, A.E., Krivenko, A.P., 2010. On the use of geochemical barriers to prevent the migration of mercury vapor. Contemp. Probl. Ecol. 3, 615–620.

Burak, D.L., Fontes, M.P.F., Santos, N.T., Soares Monteiro, L.V., Martins, E., Becquer, T., 2010. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. Geoderma 160(2), 131–142.

Davydova, N.D., Znamenskaya, T.I., Lopatkin, D.A., 2014. Landscape-geochemical approach to solving problems of

environmental pollution. Contemp. Probl. Ecol. 7(3), 345–352.
Fatieiev, A.I., Pashchenko, Y.V. (ed.), 2003. Fonovyi vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy [Background content of microelements in the soils of Ukraine]. NNC «Instytut gruntoznavstva ta ahrokhimii im. O.N. Sokolovskoho», Kharkiv (in Ukrainian).
Fersman, A.E., 1934–1937. Geohimija [Geochemistry] I–III. Izd-vo Akademii Nauk SSSR, Leningrad (in Russian).
Glazovskaja, M.A., 1999. Geohimija prirodnyh i tehnogennyh landshaftov [Geochemistry of natural and anthropogenic landscapes]. Vysshaja Shkola, Moscow (in Russian).
Gol'dshmidt, V.M., 1938. Principy raspredelenija himicheskih jelementov v mineralah i gornyh porodah [Principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks]. Sbornik statej po geohimii redkih jelementov, 215–242 (in Russian).
Huang, L., Liua, F., Tan, W., Hu, H., Wang, M.K., 2009. Geochemical characteristics of selected elements in iron-manganese cutans and matrices of Alfisols in central China. J. Geochem. Explor. 103(1), 30–36.
Il'in, V.B., 1995. Ocenka bufernosti pochv po otnosheniju k tjazhelym metallam [Evaluation of soil buffering towards heavy metals]. Agrohimija 10, 109–113 (in Russian).
Jakushevskaja, I.V., 1973. Mikrojelementy v prirodnyh landshaftah [Microelements in natural landscapes]. Izd-vo MGU, Moscow (in Russian).
Jigau, G., Motelica, M., Lesanu, M., Tofan, E., Georgescu, L., Iticescu, C., Rogut, V., Nedealcov, S., 2014. Heavy metals in the anthropogenic cycle of elements. Soil as World Heritage, 61–68.
Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1989. Mikrojelementy v pochvah i rastenijah [Trace elements in soils and plants]. Mir, Moscow (in Russian).
Kosheleva, N.E., Kasimov, N.S., Vlasov, D.V., 2014. Impact of geochemical barriers on the accumulation of heavy metals in urban soils. Doklady Earth Sciences 458(1), 1149–1153.
Kovda, V.A., Zonn, S.V., 1995. Biogeohimija pochvennogo pokrova [Biogeochemistry of the soil cover]. Nauka, Moscow (in Russian).
Lin, C., Wang, J., Liu, S., He, M., Liu, X., 2013. Geochemical baseline and distribution of cobalt, manganese, and vanadium in the Liao River Watershed sediments of China. Geosciences Journal 17(4), 455–464.
Maximovich, N., Khayrulina, E., 2014. Artificial geochemical barriers for environmental improvement in a coal basin region. Environ. Earth Sci. 72(6), 1915–1924.
Mundus, S., Lombi, E., Holm, P.E., Zhang, H., Husted, S., 2012. Assessing the plant availability of manganese in soils using Diffusive Gradients in Thin films (DGT). Geoderma 183–184, 92–99.
Obrador, A., Alvarez, J.M., Lopez-Valdivia, L.M., Gonzalez, D., Novillo, J., Rico, M.I., 2007. Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. Geoderma 137, 432–443.
Pakhomov, O.Y., Brygadyrenko, V.V., 2005. Koncepcija systemy zahodiv z ohorony navkolyshn'ogo pryrodnogo seredovyshha Dnipropetrovs'koi' oblasti na 2005–2015 roky [Concept of system for actions on environment protection in Dnipropetrovsk region for 2005–2015]. Vìsn. Dnìpropetr. Unìv. Ser. Bìol. Ekol. 13(1), 213–225.
Peiyue, L., Qian, H., Howard, K.W.F., Wu, J., Lyu, X., 2014. Anthropogenic pollution and variability of manganese in alluvial sediments of the Yellow River, Ningxia, northwest China. Environ. Monit. Assess. 186(3), 1385–1398.
Perel'man, A.I., 2000. Geohimija landshafta [Landscape geochemistry]. Astereja, Moscow (in Russian).
Rabinovich, I.Z., 1969. Geohimicheskaja harakteristika pochv Moldavii [Geochemical characteristics of soils of Moldova]. Shestye Dimovskie Chtenija, 3–8 (in Russian).
Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Oze, C., Bandara, W.M.A.T., Weerasooriya, R., 2012. Nickel and manganese release in serpentine soil from the Ussangoda Ultramafic Complex, Sri Lanka. Geoderma 189–190, 1–9.
Savosko, V.M., 2000. Jekologicheskaja rol' geohimicheskih bar'erov v raspredelenii ajerotehnogennyh tjazhelyh metallov v pochvah Krivbassa [Ecological role of the geochemical barriers in distribution of aerotechnogenic heavy metals in soil of Krivbass]. Voprosy Bioindikacii i Jekologii 5, 145–153 (in Russian).
Titenko, A.V., Kulik, M.I., 2012. Humusovyi horyzont miskykh gruntiv iak heokhimichnyi bar'ier v urbolandshafti [Humus horizon of city soils as a geochemical barrier in urban landscape]. Liudyna ta Dovkillia. Problemy Neoekolohii 1–2, 130–136 (in Ukrainian).
Tokmachev, M.G., Tikhonov, N.A., Nikashina, V.A., Bannykh, L.N., 2010. Sorption process of toxic pollutions by natural zeolite as a geochemical barrier. Mathematical Models and Computer Simulations 2(6), 733–737.
Troickij, E.P., 1969. Osnovnye problemy uchenija o mikrojelementah v sisteme pochva – rastenie [The main problems of doctrine of trace elements in the soil – plant system]. Vestnik MGU 5, 48–56 (in Russian).
Tsvetkova, N.N., Dubina A.A., 2008. Uroven' soderzhanija marganca v pochvah urbosistem industrial'nyh gorodov Stepnogo Pridneprov'ja [Manganese level in soils of urban systems of industrial cities of steppe Dnieper river region]. Vìsn. Dnìpropetr. Unìv. Ser. Bìol. Ekol. 16(1), 204–209 (in Russian).
Vinogradov, A.P., 1967. Vvedenie v geohimiju okeana [Introduction to geochemistry of the ocean]. Nauka, Moscow (in Russian).
Yakuba, M.S., 2005. Rozpodil marhantsiu ta svyntsiu v biloakatsiievykh nasadzhenniakh Prysamar'ia Dniprovskoho [Distribution of manganese and lead in white acacia plantations of Dnieper Prysamar'ya]. Pytannia Stepovoho Lisoznavstva ta Lisovoi Rekultyvatsii Zemel 9, 76–86 (in Ukrainian).
Yurkevich, N.V., Saeva, O.P., Pal'chik, N.A., 2012. Arsenic mobility in two mine tailings drainage systems and its removal from solution by natural geochemical barriers. Appl. Geochem. 27(11), 2260–2270.
Zyrin, N.G., 1968. Raspredelenie i var'irovanie soderzhanija mikrojelementov v pochvah russkoj ravniny [Distribution and variation of trace elements in soils of the Russian plain]. Pochvovedenie 7, 77–87 (in Russian).

Надійшла до редколегії 21.01.2015