

УДК 577.4+550.42

*О.В. Яковенко, І.В. Кураєва,  
А.І. Самчук***ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ КАДМІЮ В ЗОНІ  
АЕРАЦІЇ ПІДПРИЄМСТВ КОЛЬОРОВОЇ  
МЕТАЛУРГІЇ ТА БІОГЕОХІМІЧНІ  
ПОКАЗНИКИ ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ***Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України  
Київ*

**Вивчені забруднені ґрунти на предмет вмісту кадмію, а також визначені форми знаходження кадмію в даних ґрунтах. Встановлено, що в забруднених ґрунтах кадмій знаходиться переважно в сорбованій на гідроксидах, органічній і фіксованій формах. Проведено біогеохімічний аналіз зразків забруднених ґрунтів на території Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату. Виявлена пряма залежність між дозою забруднення і кількістю резистентних організмів. Класифіковано ґрунтову мікробіоту забрудненого ґрунту.**

**Изучены загрязненные почвы на предмет содержания кадмия, а также определены формы нахождения кадмия в данных почвах. Установлено, что в загрязненных почвах кадмий находится преимущественно в сорбированной на гидроксидах, органической и фиксированной формах. Проведен биогеохимический анализ образцов загрязненных почв на территории Константиновского свинцево-цинкового комбината. Выявлена прямая зависимость между дозой загрязнения и количеством резистентных организмов. Классифицирована почвенную микробиоту загрязненной почвы.**

Забруднення навколишнього середовища різними хімічними речовинами є одним із найбільш значущих факторів руйнування біосфери.

В результаті науково-технічного прогресу і різкого технологічного стрибка в минулому столітті відбувся стрімкий розвиток промислово-енергетичного комплексу, транспорту і комунікаційних систем, активна хімізація сільського господарства, які супроводжуються емісією в біосферу величезної кількості забруднюючих речовин.

Серед хімічних речовин, які забруднюють навколишнє середовище, за небезпекою впливу на живі організми, і об'ємів викидів разом з відходами атомних електростанцій і пестицидами, особливе місце займають важкі метали.

Тому дослідження форм знаходження важких металів (ВМ) в техногенно забруднених ґрунтах є актуальним завданням [4,7]. Показники рухомості ВМ є найбільш обґрунтованими критеріями еколого-геохімічної оцінки забруднених територій [7].

Також одним із найважливіших напрямків еколого-геохімічних досліджень є вивчення впливу техногенних факторів на біогеоценози. Для оцінки загрози потенційно токсичних хімічних речовин на організм людини і навколишнє середовище використовують різноманітні види моніторингу, у тому числі й стан ґрунтової мікробіоти як індикатор забруднення. Мікроорганізми мають більшу здатність до накопичення важких металів (ВМ), ніж інші представники ґрунтової біоти. Також мікробні угруповання здатні пристосовуватися до підвищеного вмісту ВМ (резистентність) [1, 3, 9, 10].

Особливої уваги заслуговують сполуки кадмію, оскільки даний елемент відноситься до групи речовин першого класу екологічної безпеки [8,11,12].

Вміст кадмію в земній корі складає  $1,6 \cdot 10^{-5}\%$  [5,6]. Він близький по розповсюдженості до сурми ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ). Кадмій відноситься до рідкісних, розсіяних елементів: він міститься в ізоморфних домішках багатьох мінералів і завжди в мінералах цинку. Досить рідкісними мінералами кадмію є грінокіт  $CdS$ , отавіт  $CdSO_2$ , монтепоніт  $CdO$ , кадмоселіт  $CdSe$ . Ці мінерали входять до скла-

ду поліметалічних руд, вміст кадмію в яких зазвичай не перевищує 10 мг/кг [11]. Основними мінералами-концентраторами Cd є сфалерит, в якому міститься до 50 мг/кг Cd і смітсоніт – до 46 мг/кг [12].

На даний час закордонні і вітчизняні вчені виявляють підвищену цікавість до проблеми техногенного забруднення біосфери кадмієм, встановленню його допустимих концентрацій в навколишньому середовищі,

прийомам зниження негативного впливу металу на організми [6,12,13].

**Метою роботи** було дослідження валового вмісту та вмісту рухомих форм кадмію в ґрунтах, а також визначення ступеня впливу важких металів на ґрунтову мікробіоту в зоні аерації Побузького феронікелевого та Костянтинівського свинцево-цинкового комбінатів.

### Геологічна будова досліджуваних регіонів

Територія Костянтинівки відноситься до Донецької складчастої області, яка являє собою Донецький сегмент Припятьсько-Дніпровсько-Донецького авлакогену. За своєю історією розвитку, потужностями осадових відкладів, магматизмом і металогенією Донецький сегмент є "субгеосинклінальною" інверсійно-складчастою областю [2].

Велика частина Донецької складчастої області на поверхні складена відкладами середнього і верхнього карбону. Потужність відкладів карбону збільшується від 4 км на північному заході до 12 км (у синкліналях) на південному сході, а також від крайових частин Донбасу до його осьової лінії. У цілому вони утворюють вугленосну паралічну теригенну формацію, що змінюється у східному напрямку флішоїдною теригенною формацією, яка містить, очевидно, відклади нижнього і низів середнього (до  $C_2^2$ ) карбону [2].

Теригенна товща нижнього-верхнього карбону складена переважно темно-сірими аргілітами, різною мірою алевритистими чи піщанистими, шарами пісковиків потужністю до 50-60 м, рідкісними прошарками вапняків потужністю від дециметрів до 10 м, а вугленосні частини розрізу містять верстви кам'яного вугілля, потужність яких зрідка перевищує 1,3 м.

Територія селища Побузьке тяжіє до Бузької серії нижнього поверху супракрустального розрізу Дністровсько-Бузького мегаблоку. Віднесені до неї породи приурочені до вузьких синклінальних структур північно-західного простягання в районі Серед-

нього і Нижнього Побужжя: Кошаро-Олександрівської, Хашувато-Завалівської, Молдовської, Тернуватської, Грушківської, Капітанської, Чаусівської, Деренюхінської та ін. Серія розчленовується на дві світи: кошаро-олександрівську (нижню) і хашувато-завалівську [2].

По породах кристалічного фундаменту тут майже повсюдно розвинута кора вивітрювання, потужність якої змінюється від 50 до 80 м. Осадовий чохол представлений пісками неогенового віку (новопетрівська світа), червоно-бурими глинами і лесоподібними суглинками, потужність яких подекуди досягає 75 м [2].

Переважаючим пороудоутворюючим мінералом у нікелевих рудах є нонтроніт. Крім нього присутні бейделіт, монтморилоніт, хлорити (пенін і клінохлор), джеферзит, вермикуліт чи гідроксиди. Часто зустрічаються реліктові хризотил, антигорит, магнетит, хроміт. Присутні також гідрооксиди заліза (гідрогетит, гідрогематит), що утворюються за рахунок вивітрювання нонтронітів і хлоритів; їхня кількість зростає вгору по розрізу. До низу розрізу зростає роль реліктових мінералів, а також кальциту і доломіту. На окремих ділянках руда зазнає окременіння й у таких випадках на 80 – 85% складається з халцедону і кварцу. Середня ж кількість кремнезему в нонтронітовій руді становить 40 – 45%, а в залізистій – близько 25%; кількість оксиду магнезю 5 – 8%, оксиду кальцію – 1,9%, оксиду хрому – 0,2 – 4%, фосфору 0,08 – 0,09, рідко перевищує 0,1%, міді – менше 0,001% [2].

### Об'єкти та методи досліджень

Об'єктами дослідження були ґрунти досліджуваних територій. Валовий вміст та вміст рухомих форм важких металів в ґрун-

тах визначали за допомогою методу атомної абсорбції на приладі КАС-115 та ІСР-MS-аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина) [6].

Вміст рухомих форм визначали за методикою [5]. Для виділення мікроскопічних грибів використовували метод ґрунтового розведення [10]. Також для оцінки екологічного стану мікробіоти враховували частоту виявлення та індекс механізації.

На ділянках, що знаходяться в безпосередній близькості до Побузького феронікелевого комбінату (ПФК) вивчені чорноземні ґрунти, які належать до типів чорнозем звичайний і чорнозем потужний з краплення-

ми карбонатів, поблизу Костянтинівського свинцево-цинкового комбінату "Свинець" превалюють чорноземи звичайні малогумусні на лесах.

При відборі проб основна увага зосереджувалась верхньому шарі ґрунтового розрізу (від 0 до 10 см) як найбільш інформативному при вивченні ступеня техногенного навантаження.

Властивості досліджуваних ґрунтів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Фізико-хімічні властивості техногенно забруднених ґрунтів

Техногеннозабруднені ґрунти	C <sub>орг</sub> , %	рН	Обмінні катіони, мг·екв/100 г					
			H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Σ E
Костянтинівський комбінат	4,1	6,4	7,1	2,1	1,3	0,1	1,2	11,8
Побузький феронікелевий комбінат	4,8	7,3	6,9	1,9	1,1	0,1	0,9	10,9
Ґрунти "умовно чистих територій"	6,4	6,5	8,40	38,2	13,0	0,60	0,50	55,2

З результатів досліджень випливає, що фізико-хімічні властивості ґрунтів техногенно забруднених територій якісно відрізняються від показників "умовно чистих" площ: сума поглинутих катіонів є значно більшою

у ґрунтах "умовно чистих" територій; а в забруднених ґрунтах знижується вміст C<sub>орг</sub>.

В таблиці 2 наведено валовий вміст металів та форми знаходження металів в ґрунтах і продуктах виробництва.

Таблиця. 2 – Форми знаходження кадмію в ґрунтах досліджуваних територій

ВМ	Форми знаходження, %						Валовий вміст, мг/кг
	1	2	3	4	5	6	
Костянтинівський свинцево-цинковий комбінат "Свинець" (ґрунт)							
Cd	0,3	16	3	32	28,1	20,6	0,8
Побузький феронікелевий комбінат (ґрунт)							
Cd	4	15	16	20	20	25	4000

*Примітка:* 1-водорозчинна, 2-обмінна, 3-карбонатна, 4-органічна, 5-сорбована на гідроксидах, 6-фіксована.

Як видно з табл.2, кадмій, в основному, перебуває в сорбованій на гідроксидах, органічній та фіксованій формах.

Кількість кадмію в водорозчинній формі є найменшою у порівнянні з останніми і не перевищує 4% загального вмісту. В обмінній і карбонатній формах – не більше 25% загального вмісту. Збільшення вмісту обмінного Cd залежить не стільки від рівня загального вмісту в ґрунті, скільки від величини рН. Вміст кадмію в органічній формі змінюється від 20 до 32%. Відомо, що най-

ліпше важкі метали акумулюють гідроксиди. Тому в сорбованій на гідроксидах формі знаходиться значна кількість кадмію: 20 – 28%. У фіксованій формі вміст кадмію змінюється від 20 до 25%.

Також із досліджуваних ґрунтів було виділено та ідентифіковано 53 штами 21 виду 16 родів мікроскопічних грибів. Серед вивчених мікоміцетів 2 види віднесені до відділу *Zygomycota* (*Mucor laxorrhizus* var. *Laxorrhizus* Y.Ling і *Absidia cylindrospora* Hagem) і 2 види – до відділу *Ascomycota* (*Apiospora montagnei*

*Sacc. i Chaetomium succineum L.M.Ames*), частота виявлення яких склала 10%.

Решта видів мікоміцетів належить до мітоспорових грибів. Серед них домінуючими були: *Aspergillus niger*. Van Tieghem, *Paecilomyces variotti Chalabuda i Hormoconis resinae f. resinae (Lindau)*, частота виявлення яких складала 60 – 80%. У досліджуваних ґрунтах часто (30 – 40%) траплялися *Acremonium persicinium (Nicot) W.Gams*, *Paecilomyces lilacinus (Thom) Samson*, *Penicillium thomii Maire*, *Mycelia sterilia (white)*.

Решта видів мітоспорових (анаморфних) грибів зустрічалася з частотою 10 – 20%: *Aspergillus carneus Blochwitz*, *A. ochraceus Wilh.*, *A.ustus (Bain.) thom et Church*, *Trichoderma harzianum Rifai*, *Rhinocladiopsis*

*vesiculosa Kamyshko*, *Alternaria alternate (Fr.) Keissl.*, *Cladosporium cladosporioides (Fres.) de Vr.*, *Oidiodendron cerealis (von Thumen) Barron*, *Fusarium oxysporum Nees: Fr. i Mycelia sterilia (dark)*.

Індекс меланізації мікобіоти (кількість грибів темного забарвлення) склав 42,85%.

Висока частота виявлення в ґрунтах поблизу комбінату *P.Lilacinus* за наявності

*Mycelia sterilia (white)*, а також високий індекс меланізації мікобіоти є індикаторами для забруднених ВМ і радіонуклідами ґрунтів [3,9,10].

Також важливим фактором є те, що серед домінуючих грибів 2 види є меланінвмісними: *A.niger* і *H.resinae f.resinae* [9].

### Висновки

В результаті досліджень встановлено, що концентрації важких металів, а особливо кадмію, в десятки, сотні та навіть тисячі разів перевищують ГДК. В техногенно забруднених ґрунтах частка рухомих форм кадмію та значно зростає.

Основними формами, які акумулюють ВМ в ґрунтах досліджуваних територій є сорбована на гідроксидах, органічна та фіксована.

Під впливом антропогенного забруднення в ґрунтах стійким є вміст грибів, які резистентні до дії полютантів.

Серед виділених 53 штамів 21 виду 16 родів мікроскопічних грибів домінуючими були *Aspergillus niger* і *Paecilomyces variotti*.

Високий індекс меланізації мікобіоти (42,85%), частота виявлення стерильного міцелію в ґрунті (до 40%) вказують, що ВМ дійсно негативно впливають на ґрунтову біоту.

### Перелік посилань

1. Функціонування мікробних ценозів ґрунту в умовах антропогенного навантаження / [Андрейко К.І., Іутинська Г.О., Антипчук А.Ф. та ін.]. – К. : Обереги, 2001. – 240 с.
2. Металічні корисні копалини / [Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І., Куліш Є.О., Нечаєв С.В., Третяков Ю.І., Шумлянський В.О.]. – Львів : Центр Європи, 2006. – 740 с.
3. Жданова Н.Н. Меланинсодержащие грибы в экстремальных условиях / Н.Н. Жданова, А.И. Василевская. – К. : Наукова думка, 1988. – 196 с.
4. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я.Жовинский, И.В. Кураева. – К. : Наукова думка, 1980. – 150 с.
5. Кузнецов В.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях / В.А. Кузнецов, Г.А. Шимко. – Минск : Наука и техника, 1990. – 65 с.
6. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS). / Пономаренко О.М., Самчук А.І., Красюк О.П. [та ін.]. // Мінеральний журнал. – 2008. – Т.30, №4. – С.97–103.
7. Саєт Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е.Саєт, Б.А.Ревич — М. : Недра, 1990. — 335 с.
8. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 435 с.
9. Коваль Э.З. Микодеструкторы промышленных материалов / Э.З.Коваль, Л.П.Сидоренко – Л. : Наука. – 1989. – 192 с.

10. Марфенина О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов. – М. : Медицина для всех, 2005. – 196 с.
11. Ягодин Б.А. Кадмий в системе почва-удобрения-растения-животные организмы и человек / Б.А.Ягодин, С.Б.Виноградова, В.В.Говорина // Агрохимия. – 1989. – № 5. – С. 118–131.
12. Klaassen C. et. al // ann. Rev. Pharmacol. And Toxicol, 1999. v. 39. p. 267–294.
13. R.Naidu, R.D.Harter Effect of Different Organic Ligands on Cadmium Sorption by and Extractability from Soils // Soil Sci. Soc.Am. J. 62:644-650 (1998).

*O.V. Яковенко, I.V. Kuraeva,  
A.I. Самчук*

**ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ КАДМІЮ В ЗОНІ  
АЕРАЦІЇ ПІДПРИЄМСТВ КОЛЬОРОВОЇ  
МЕТАЛУРГІЇ ТА БІОГЕОХІМІЧНІ  
ПОКАЗНИКИ ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ**

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation named after M.P. Semenenko  
of the National Academy of Sciences of Ukraine; Kyiv*

**The polluted soils about the cadmium maintenance are studied, and also forms of a finding of cadmium in the given soils are defined. It is established that cadmium is in the polluted soils mainly in sorbet on hydroxides, the organic and fixed forms. The biogeochemical analysis of samples of the polluted soils in territory of Kostyantynivsky industrial complex is carried out. Direct dependence between a dose of pollution and quantity of resistant organisms is revealed. It is classified soil biota the polluted soil.**

*Надійшла до редколегії 24 січня 2011 р.  
Рекомендовано членом редколегії канд. геол.-мін. наук Я.Я. Сердюком*