

УДК 574+551.43

ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ ТА МІГРАЦІЇ КАДМІЮ В ГРУНТАХ ТА ГРУНТОВИХ РОЗЧИНАХ ТЕХНОГЕННО ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ НА ПРИКЛАДІ ПОБУЗЬКОГО ФЕРОНІКЕЛЕВОГО КОМБІНАТУ

Яковенко О. В., Кураєва І. В.

(ІГМР ім. М. П. Семененка НАНУ, м. Київ, Україна)

Філатов В. Ф., Д'яченко Н. О., Дуброва Н. О.

(УкрНДМІ НАНУ, м. Донецьк, Україна)

В работе проведено исследование закономерностей распределения кадмия в зоне аэрации техногенно загрязненных территорий. Использование методов атомной абсорбции и ICP-MS позволило определить валовое содержание и содержание подвижных форм кадмия. Установлено, что основными формами нахождения кадмия в почвенном растворе являются Cd^{2+} и органические комплексы. Выявлена зависимость форм миграции кадмия от реакции среды.

Regularities of cadmium distribution in the zone of weathering of industrially contaminated superficies are studied. Applying atomic absorption method and ICP-MS makes it possible to define gross assay of cadmium and cadmium mobile fraction. The main form of cadmium occurrence in interstitial water is established as Cd^{2+} and organic complexes. Dependence of form of cadmium migration on media reaction is educed.

Відомо, що поведінка і функції важких металів (ВМ) в грунтах визначаються не тільки їх індивідуальними властивостями, але й формами знаходження в твердій і рідкій фазах. Наявність специфічних морфометричних та гідрогеологічних умов: зони інтенсивного водообміну, ухилу рельєфу та інше [1] також відіграє

значну роль у міграції забруднюючих речовин в межах ґрунтового профілю. Основними факторами, які визначають стан ВМ в твердих фазах ґрунтів, є характер взаємодії з ґрунтовим поглинаючим комплексом (ГПК) і утворення малорозчинних сполук різного складу. В свою чергу, здатність ґрунту утримувати катіони металів з більшою чи меншою силою визначається складом і властивостями ГПК та наявністю таких компонентів як органічна речовина, оксиди заліза (Fe) і марганцю (Mn) [2]. Не викликає сумніву, що склад високодисперсних мінералів і ґрунтоутворюючих порід також відіграє важливу роль в іммобілізації ВМ. Серед хімічних речовин, які забруднюють навколишнє середовище, за небезпекою впливу на живі організми особливе місце займають ВМ. Кадмій (Cd) за ступенем екологічного ризику, токсичності, рухомості, здатності накопичуватися в харчових ланцюгах є одним з найнебезпечніших ВМ. Вони не можуть бути деградовані або зруйновані.

Важкі метали небезпечні, тому що мають тенденцію до біоаккумуляції. Термін "важкий метал" відноситься до будь-якого металевого хімічного елемента, який має відносно високу щільність і токсичний або отруйний при низьких концентраціях. Завдяки своїм фізичним та хімічним властивостям останній знайшов широке застосування в техніці. Cd входить до складу багатьох сплавів, у т.ч. тугоплавких зносостійких, наприклад з нікелем. Тому у багатьох випадках цей ВМ накопичується у ґрунтах в межах хімічних підприємств та рудних комбінатів.

В рідкій фазі ґрунтів найбільший вплив на поведінку і функції Cd чинять процеси комплексоутворення з компонентами ґрунтових розчинів. Цей вплив має як безпосередній, так і опосередкований характер. Перший полягає у зміні форм знаходження Cd в розчині і переведенні частини металу в інший хімічний стан, який має властивості, відмінні від вільних іонів. Опосередкований вплив полягає у зміні іонної сили розчинів за рахунок процесів комплексоутворення і пов'язаної з цим зміни термодинамічної активності катіонів [3].

Поміж компонентів ґрунтового розчину велику роль в комплексоутворенні відіграє водорозчинна органічна речовина і особливо фульвокислоти (ФК). Вони відносяться до найбільш розпо-

всюдженого класу природних органічних речовин в ґрунтах і поверхневих водах. В реакціях іонів металів (Me) з ФК реалізується єдиний процес взаємодії – комплексоутворення з функціональними групами лігандів, які утворюються дисоційованими формами ФК [2, 4, 5]. Разом з тим до складу ФК входять функціональні групи різної хімічної природи, точний склад і розміщення яких в структурі ФК на сьогоднішній день не встановлені. Відомо, що ними можуть бути карбоксильні, гідроксильні, аміно-, іміно- та інші функціональні групи. [2, 6]. Тому взаємодія ФК з катіонами Cd може проходити за різними механізмами з утворенням моно-, бі- та полідентатних комплексів, а також міцних комплексних сполук хелатного типу. За думкою [4, 5], в результаті взаємодії іонів VM й ФК утворюються дуже міцні розчинні високомолекулярні фульватні комплекси складу Me:ФК=1:1, стійкість яких, з огляду на особливі властивості ФК, збільшується з ростом рН.

З огляду на вищесказане, дослідження форм дослідження Cd в зоні аерації техногенно забруднених територій є актуальним завданням.

Мета роботи. Дослідження закономірностей розподілу Cd в зоні аерації техногенно забруднених територій.

Об'єкти і методи досліджень. Об'єктом дослідження були закономірності міграції кадмію в зоні аерації техногенно забруднених територій на прикладі Побузького феронікелевого комбінату (ПФК). Це єдине на пострадянському просторі СНД гірничо-металургійне підприємство, що виробляє з окислених нікелевих руд, а також переробляє залізо-нікелевих кобальт.

Ділянка досліджень (рис. 1) знаходиться в межах степової зони України. Ландшафтно-геохімічні умови та особливості геологічної будови території представлені в роботі [7]. На територіях, що знаходяться в безпосередній близькості до ПФК вивчено чорноземні ґрунти, які відносяться до типів – чорнозем звичайний і чорнозем потужний з вкрапленнями карбонатів.

Валовий вміст та вміст рухомих форм важких металів визначали за допомогою методу атомної абсорбції на приладі КАС-115 та ICP-MS-аналізатора ELEMENT-2 (Німеччина) [8]. Вміст металів у фракціях ґрунту визначали за методикою [9, 10].

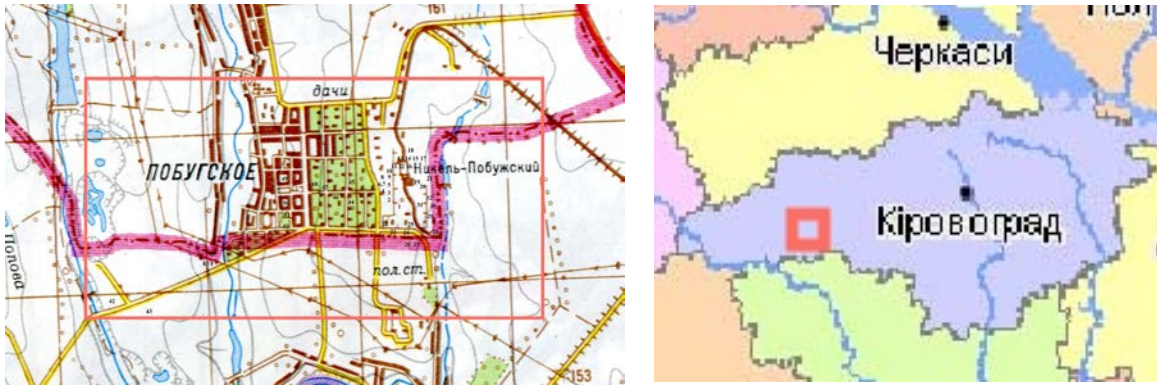


Рис. 1. Схема розташування Побузької ділянки досліджень

Результати і обговорення. Для техногенних територій незалежно від типу ґрунту характерний регресивно-акумулятивний тип розподілу ВМ, який виявляється в накопиченні мікроелементів у верхньому гумусовому горизонті ґрунту і різкому зниженні їх вмісту в нижніх горизонтах (рис. 2).

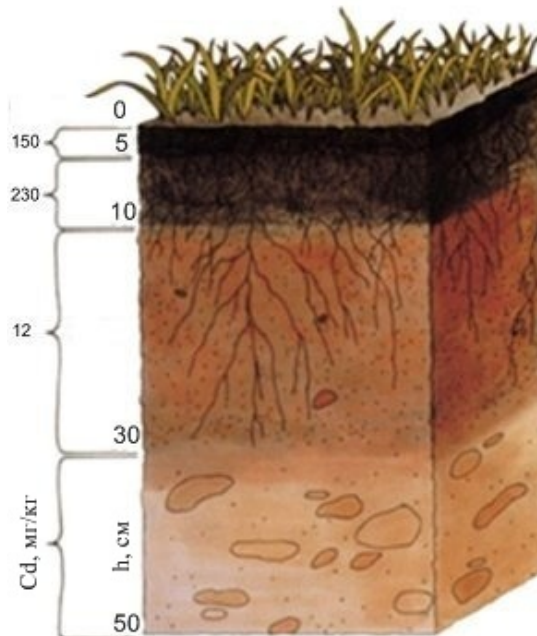


Рис. 2. Розподіл кадмію за ґрунтовим розрізом чорнозему звичайного поблизу ПФК

Основні фактори міграції Cd в ґрунтах і ґрунтоутворюючих породах зумовлені сукупним набором різних екологічних і еколого-геохімічних факторів. В їх число, в першу чергу, входять такі

показники: хімічний, фізико-хімічний, і гранулометричний склад материнських порід; концентрація водневих іонів (рН) і окисно-відновний потенціал (Eh); катіонний і аніонний склад ґрунтового розчину; кількість і розмаїття органічних речовин ґрунту; здатність органічних компонентів ґрунту до хімічної взаємодії з важкими металами; хімічний склад породоутворюючих мінералів; гранулометричні параметри ґрунту; вологість і газовий склад як ґрунтового повітря, так і його приземного шару; водно-промивний та евапоритний режим ґрунтів [3, 11].

Фізико-хімічні властивості досліджуваних ґрунтів (табл. 1) техногенно забруднених територій якісно відрізняються від аналогічних показників «умовно чистих» площ: сума поглинених катіонів є значно більшою у ґрунтах «умовно чистих» територій.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості досліджуваних ґрунтів

Тип ґрунту	C _{орг} , %	рН	Обмінні катіони, мг*екв/100 г					
			H ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Σ E
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Техногенно забруднені ґрунти (ПФК)	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	13,00	0,60	0,50	55,2

В забруднених ґрунтах знижується вміст C_{орг}. Катіонообмінна здатність залежить від мінерального складу мулистій фракції, а також від кількості органічної речовини. З підвищенням ємності катіонного обміну зростає ступінь адсорбції ВМ ґрунтом. Варто відзначити, що поглинання кадмію ґрунтами суттєво залежить від реакції середовища, а також від складу ґрунтового розчину.

Оцінка екологічного стану забруднених ґрунтів полягає не стільки у виявленні в них загального вмісту ВМ, скільки у встановленні вмісту в них рухомих сполук.

На сьогоднішній день немає чіткого визначення терміну «рухома форма». Вперше даний термін використали біологи і агрохіміки для визначення ступеню біологічного поглинання хімічних елементів рослинами з ґрунту. Це ж визначення використовували географи та геологи для визначення міри міграційної здатності хімічних елементів при геологічних процесах. Деякі дослідники вважають, що терміни «рухомість» та «рухомі форми» є хибними і повинні бути вилучені із вжитку, але вони широко використовуються. Їх потрібно зберегти, але визначити більш чітке розуміння цієї термінології [12].

Особливе значення вивчення форм знаходження ВМ має при аналізі техногенних аномалій та ступеню антропогенного навантаження. Механізми процесів, які об'єднують сполуки ВМ в ґрунтовій гетерогенній системі, зумовлюють міцність утримання Me і, як наслідок, забезпечують їх міграцію і акумуляцію в ґрунтах.

Вплив забруднених ґрунтів на екологічний стан екосистеми безпосередньо залежить від групового складу сполук металів. Вірогідно, процеси трансформації сполук Me в забруднених ґрунтах будуть залежати від: кількості Me, який надійшов до ґрунту; присутності інших металів-супутників; властивостей забруднених ґрунтів; часу перебування в них металу.

Нами було проведено дослідження форм знаходження Cd в ґрунтах (табл. 2) вищезгаданих територій за відповідними методиками [10, 13].

В результаті дослідження отримано дані, які представлені на рис. 3.

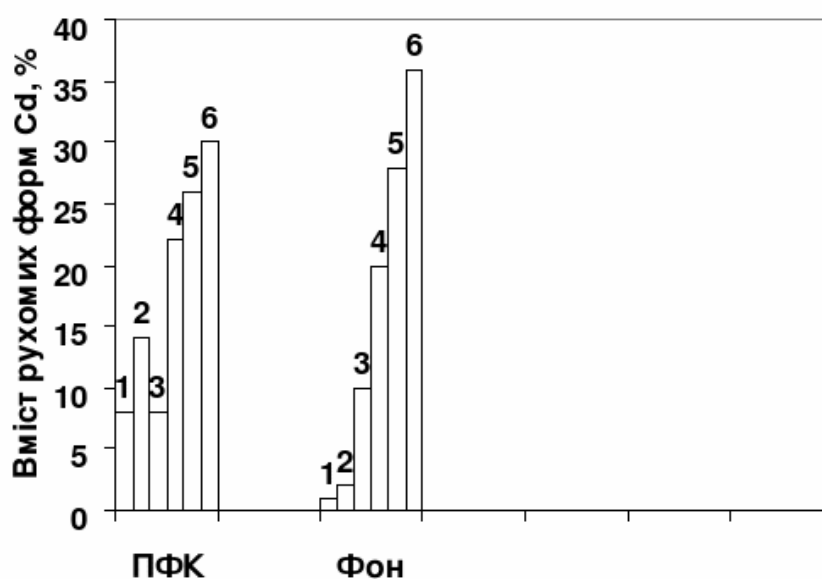
За результатами дослідження встановлено, що Cd, в основному, перебуває в сорбованій на гідроксидах, органічній та фіксованій формах (рис. 3). Вміст рухомих форм (водорозчинної і обмінної) кадмію в забруднених ґрунтах значно вищий у порівнянні з фоновими значеннями [8].

Особливий інтерес викликають форми міграції кадмію в ґрунтовому розчині. Необхідно дати пояснення терміну «ґрунтовий розчин».

Таблиця 2

Методика визначення форм знаходження важких металів

Послідовність екстракції	Назва форми	Екстрагент, умови екстракції
1	Водорозчинна	$H_2O+20\%C_2H_5OH$
2	Обмінна	1М CH_3COONH_4
3	Зв'язана з карбонатами	1М CH_3COOH
4	Зв'язана з оксидами Fe, Mn	0,04 HCl+25% CH_3
5	Зв'язана з органікою	HNO_3+H_2
6	Залишкова	$HF+HClO_4 (3:1)$



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

Рис. 3. Форми знаходження кадмію в чорноземних ґрунтах поблизу Побузького феронікелевого комбінату (ПФК) і аналогічних ґрунтах фонової ділянки

Даний термін «можна визначити як рідку фазу ґрунту, що включає розчинні солі, орґано-мінеральні, орґанічні сполуки, гази та тонкі колоїдні золи» [9]. Місце ґрунтових розчинів в системі основних компонентів ґрунту зображено на рис. 4, де безпосередніми джерелами можуть бути атмосферні опади, ґрунтова волога, пароподібна вода ґрунтового повітря, а також роси та гутація.

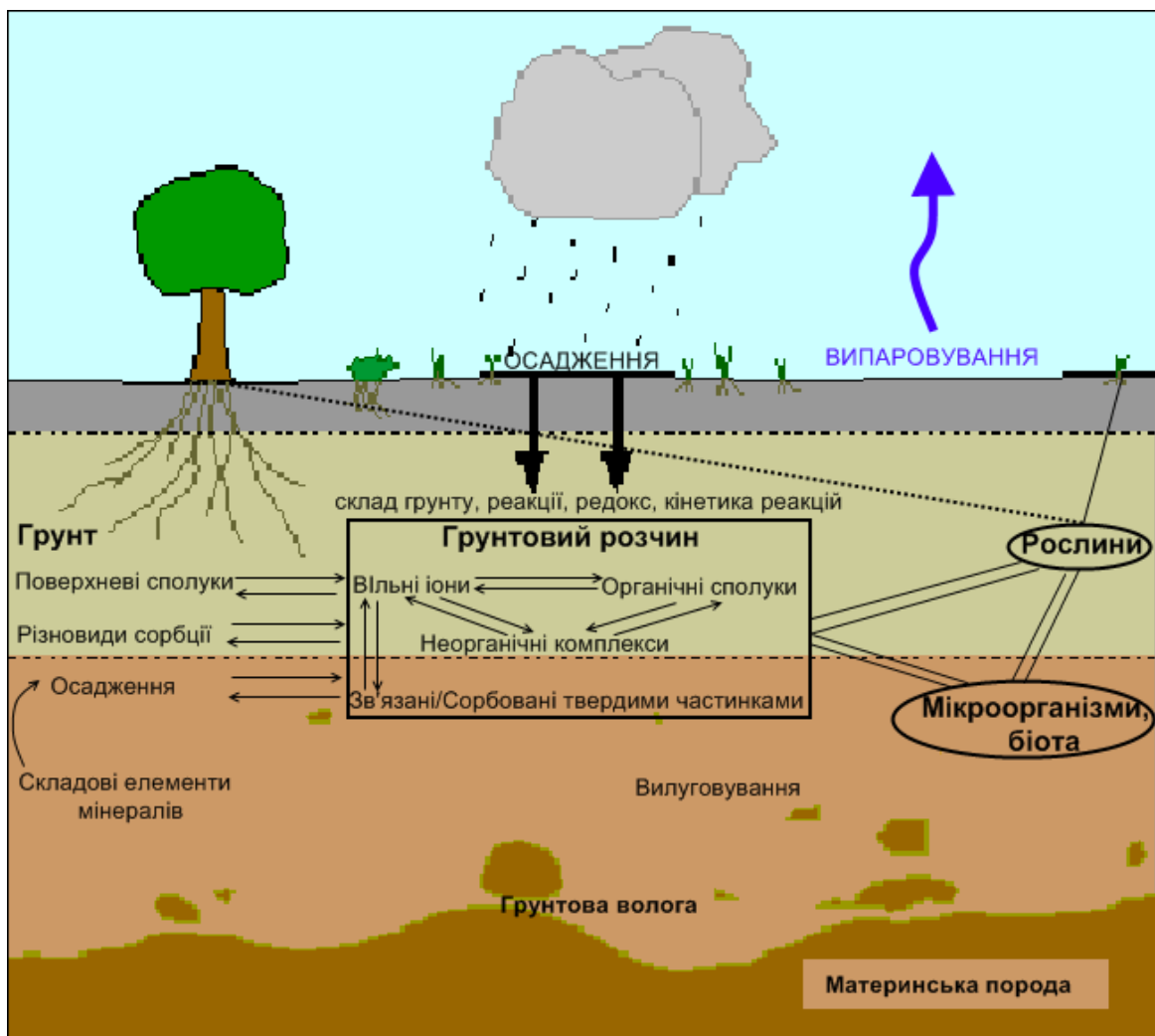


Рис. 4. Місце ґрунтового розчину у системі основних ґрунтових компонентів

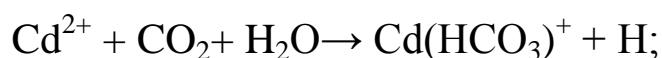
Розмаїття ґрунтових процесів, які впливають на динаміку складу ґрунтового розчину, розглянуто в роботах [14, 15]. Концентрацію хімічних елементів в ньому визначає взаємодія між ґрунтовым розчином і наступними факторами: рослинами, адсорбційною поверхнею твердої фази ґрунтів, важкорозчинними сполука-

ми, антропогенними і кліматичними впливами, органічними речовинами і мікроорганізмами, ґрунтовим повітрям.

Розчини гумусового горизонту є початковим етапом формування ґрунтового стоку і характеризуються домінантним положенням розчинних форм важких металів для всіх класів ландшафтів: природних і антропогенних.

Інфільтрація через нижні горизонти супроводжується виведенням органічної речовини і зв'язаних з нею металів із розчину і ускладненням міграційних форм елементів. Утворення комплексних сполук Cd з низькомолекулярними фракціями ґрунту веде до зниження частки складних форм елементу і переважної міграції у складі ґрунтових розчинів.

В ґрунтовому розчині Cd може утворювати комплексні іони (CdCl^+ , CdCl^{3+} , CdCl_4^{2-} , CdHCO_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^+$) і хелатні комплекси [16]. Нерозчинний карбонат кадмію (CdCO_3) за наявності ґрунтової вологи і в достатній кількості вуглекислого газу в ґрунтовому повітрі (звичайно в весняний період) здатний переходити в розчинний стан $\text{Cd}(\text{HCO}_3)_2$:



На даний час майже відсутня інформація про форми знаходження кадмію в ґрунтових розчинах. До недавнього часу було складно провести розрахунок їх міграційних форм в природних розчинах, оскільки не було можливості врахувати величезну кількість комплексних сполук мікроелементів, особливо з органічною речовиною, із-за відсутності взаємоузгоджених термодинамічних параметрів.

Нами досліджувалися ґрунтові розчини, виділені з техногенно забруднених грантів Побузького феронікелевого комбінату за методикою [17]. Середній вміст макро- та мікрокомпонентів грантового розчину представлений в табл. 3.

За допомогою методу математичного моделювання та потужностям програми GEM-S [18] було визначено основні форми міграції кадмію. Результатами дослідження встановлено, що в розчинах з чорноземних ґрунтів превалюють наступні форми Cd: Cd^{2+} – 15,7; CdHCO_3^- – 10,4; CdФК^+ – 83,9 (рис. 5).

Таблиця 3

Хімічний склад ґрунтового розчину чорнозему глибокого
малогумусного, мкг/дм³

Хімічний склад	Вміст, мкг/дм ³	Хімічний склад	Вміст, мкг/дм ³
SO ₄ ²⁻	0,0203	Co ²⁺	0,00002
HCO ₃ ²⁻	0,11907	Cu ²⁺	0,00012
NO ₃ ⁻	0,00972	Zn ²⁺	0,00005
Cl ⁻	0,0152	Pb ²⁺	0,00004
Ca ²⁺	0,049	Cd ²⁺	0,000002
Mg ²⁺	0,0143	ПМ	3,6
Na ⁺	0,014	ФК	0,034
K ⁺	0,00072	ГК	0,0012
Ni ²⁺	0,00008	pH	7,3

Таким чином, основною формою міграції кадмію в ґрунтових розчинах техногенно забруднених територій під впливом підприємств кольорової металургії є Cd²⁺, а також CdФК.

Також нами було проведено дослідження впливу реакції середовища на міграцію кадмію в ґрунтовому розчині (рис. 6).

Встановлено, що Cd має найбільшу рухомість при низьких та нейтральних значеннях рН. Вміст карбонатів також відіграє значну роль в міграційних можливостях Cd.

Результати теоретичних розрахунків співпадають з експериментальними даними, отриманими за методикою [19].

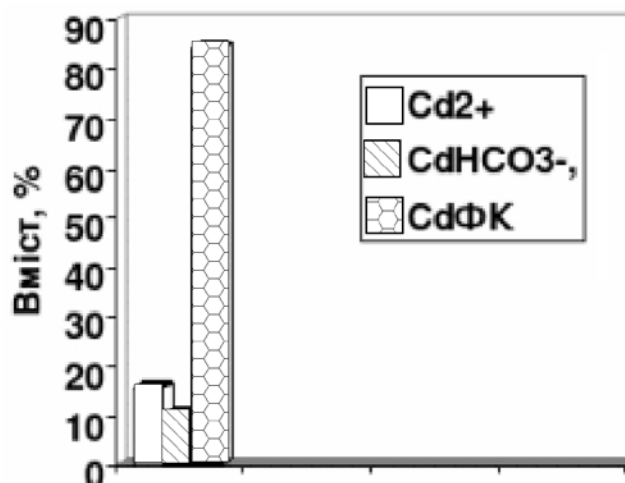


Рис. 5. Рівноважний розподіл міграційних форм кадмію в ґрунтовому розчині (%)

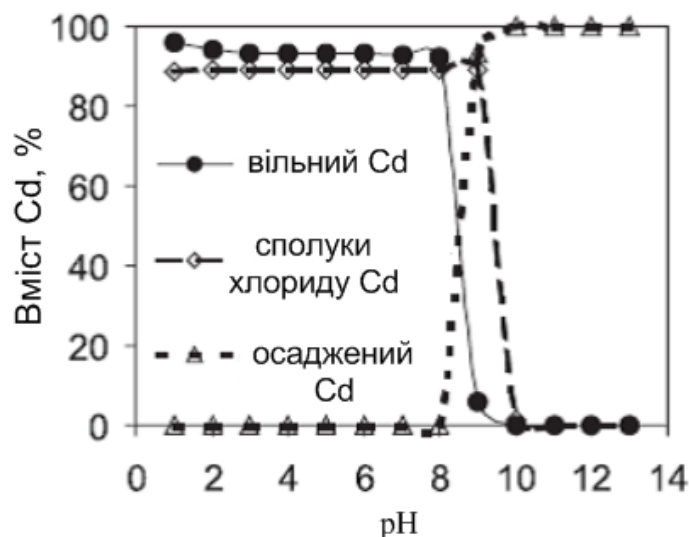


Рис. 6. Вплив реакції середовища на вміст Cd

Висновки. Встановлено, що кадмій в ґрунтах техногенно забруднених територій знаходиться в основному в залишковій, сорбованій на гідроксидах та зв'язаній з органікою формах, а частка рухомої форми становить близько 16 %.

Доведено, що вміст рухомих форм кадмію в техногенно забруднених ґрунтах значно вищий, ніж в ґрунтах «умовно чистих» територій. Показано, що основними формами міграції Cd в ґрунтовому розчині є катіонна та у вигляді сполук з органікою. Виявлено залежність форм міграції Cd від реакції середовища.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Модель розповсюдження забруднюючих речовин під впливом ухилу поверхневого стоку та структурного ослаблення порід / В.Ф. Філатов, Б.І. Селяков, Н.О. Д'яченко, Н.О. Дуброва // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – Донецьк: УкрНДМІ НАНУ, 2010. – № 7 – С. 224 - 239.
2. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
3. Пинский Д.Л., Золотарева Б.Н. Поведение Cu (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II) в системе раствор-природные сорбенты в присутствии фульвокислоты / Д.Л. Пинский, Б.Н. Золотарева // Почвоведение. Науч.-тех. журнал. – 2004. – № 3. – С. 291-300.
4. Варшал Г.М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кошечева // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. – С. 97 – 117.
5. Стрнад В. Комплексные соединения цинка, меди, свинца, кадмия с фульвокислотами природных вод / В. Стрнад // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Л.: Гидрометеоиздат, 1984. – Вып. 2. – С. 167 – 167.
6. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации : монография / Л.Н. Александрова. Л.: Наука, 1980. – 288 с.
7. Гурський Д.С. Металічні і неметалічні корисні копалини України: у 2 т. / [Д.С. Гурський, К.Ю. Єсипчук, В.І. Калінін, Є.О. Куліш та ін.]. – К.: Львів: „Центр Європи”, 2006. – Т. 1. – 740 с.
8. Аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід та мінералів і визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS). / О.М. Пономаренко, А.І. Самчук, О.П. Красюк, Т.І. Макаренко, О.Г. Антоненко // Мінерал. журн. – 2008. – № 4. – С. 97 – 103.
9. Грунти України / [Купчик В.І., Іваніна В.В. та ін.]. – К.: Кондор, 2010. – 412 с.
10. Физико-химические условия образования форм токсичных металлов / [А.И. Самчук, Г.Н. Бондаренко, В.В. Долин,

- Ю.Я. Сущик та ін.]. // *Минерал.журн.* – 1998. – № 2. – С. 48 – 59.
11. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири : монография / А.И. Сысо. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. – 248 с.
 12. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Подвижные формы токсичных элементов в условиях городских агломераций / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева, Г.П. Островская // Тезисы докладов республиканской научно-практической конференции. – Киев, 1993. – С. 33 – 34.
 13. Кузнецов В.А., Шимко Г.А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях : монография / В.А. Кузнецов, Г.А. Шимко. – Минск: Наука и техника, 1990. – 65 с.
 14. Пачепский Я.А. Математические модели физико-химических процессов в почвах : монография / Я.А. Пачепский. – М.: Наука, 1990. – 186 с.
 15. Понизовский А.А. Химические процессы и равновесия в почвах: учеб. пособие / А.А. Понизовский, Д.Л. Пинский, Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 142 с.
 16. P. Senthil Kumar, K. Ramakrishnan, S. Dinesh Kirupha and S. Sivanesan Thermodynamic and kinetic studies of Cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010. – Vol. 27. – № 02. – P. 347 – 355.
 17. Комарова Н.А. Методы выделения почвенных растворов // *Физико-химические методы исследования почв*. М.: Наука, 1968. – С. 7 – 31.
 18. Chudnenko K.V., Karpov I.K, Kulik D.A. A High-Precision IPM-2 Minimization Module of GEM-Selektor v. 2-PSI Program Package for Geochemical Thermodynamic Modelling. Switzerland, PSI Technical report TM-44-02-06. – 2002. – 74 p.
 19. Линник П.Н., Искра И.В. Определение свободных и связанных ионов кадмия в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // *Гидробиол. журн.* – 1993. – 29, № 5. – С. 96 – 103.