

УДК 550.42:553.97(477.83):546.48

**ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ РУХОМИХ ФОРМ
КАДМІУ У ВЕРТИКАЛЬНИХ ПРОФІЛЯХ ТОРФУ
ЛЬВІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

Яковенко М.Б., Хоха Ю.В.

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
Львів, Україна, myroslavakoshil@ukr.net; khoha_yury@ukr.net*

Проведено кількісну оцінку та інтерпретацію просторової варіабельності рухомих форм кадмію у торфовищах Львівської області. Проаналізовано 26 зразків із шести торфовищ (профілі 0–140 см); визначення Cd виконано методом ICP-AES після екстракції 0,2М HCl. Геохімічний розподіл оцінювали із застосуванням описової статистики, індексу забруднення, фактора збагачення, кореляції Спірмена, ієрархічної кластеризації та аналізу головних компонент (PCA).

Ключові слова: торф, геохімія, кадмій, рухомі форми, накопичення, Львівський регіон.

**THE DISTRIBUTION REGULARITIES OF MOBILE FORMS
OF CADMIUM IN VERTICAL PEAT PROFILES OF LVIV
REGION**

Yakovenlo Myroslava, Khokha Yurii

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the
National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
myroslavakoshil@ukr.net; khoha_yury@ukr.net*

A quantitative characterization and interpretation of the spatial variability of the mobile cadmium in the peatlands of Lviv region (Ukraine) is presented. Twenty-six samples from six peatlands were analysed along 0–140 cm core profiles; Cd was determined by ICP-AES following mild-acid extraction (0,2M HCl). The geochemical distribution was evaluated using descriptive statistics, the Pollution Index, Enrichment Factor, Spearman's rank correlation, hierarchical clustering, and principal component analysis (PCA).

Keywords: peat, geochemistry, cadmium, mobile forms, accumulation, Lviv region.

Торфовища є цінними природними геоархівами, здатними фіксувати довготривалі тренди зміни довкілля та інтенсивність антропогенного впливу. Високий вміст органічної речовини, відновні умови середовища формування та переважно кисла реакція ґрунтового розчину забезпечують ефективну сорбцію, комплексоутворення та іммобілізацію низки мікроелементів, зокрема важких металів. Унаслідок цього торфові відклади

акумулюють сигнали як локальних, так і регіональних атмосферних опадів, формуючи безперервні стратиграфічні записи, придатні для реконструкції просторово-часових патернів контамінації.

Серед пріоритетних мікроелементів особливе місце посідає кадмій (Cd) – халькофільний елемент із високою мобільністю у кислому середовищі, підвищеною біодоступністю та відомою токсичністю для біоти, може замінювати важливі метали (наприклад, Zn), що призводить до біоаккумуляції. Рухливість катіону кадмію залежить від pH та утворення органічних комплексів.

До ґрунтово-торф'яного середовища Cd надходить із природних джерел (літогенний фон, перерозподіл унаслідок геохімічних бар'єрів, вивітрювання руд і мінералів; головний кадмієвий мінерал – гринокіт (CdS) але найбільш масово Cd ізоморфно заміщує Zn у сфалериті, і з антропогенних джерел (кольорова металургія Zn–Pb, спалювання викопного палива, виробництво/утилізація Ni–Cd акумуляторів, відходи, транспортні емісії та ін.) [6, 4]. У природних торфових системах головним мінеральним носієм кадмію зазвичай є сульфідна/карбонатна фаза або ізоморфне входження в Zn–мінерали (сфалерит), роль Ca–мінералів у переносі Cd для кислих торфів обмежена. Для агроландшафтів помітним шляхом надходження є фосфатні добрива, оскільки фосфорити природно містять Cd, який переходить у кінцевий продукт. У рослин Cd загалом не є значимим та проявляє високу фітотоксичність, хоча може засвоюватися транспортерами для Zn/Ca.

У ґрунтово-торф'яному середовищі Cd існує переважно як Cd^{2+} ; з підвищенням pH зростає частка гідроксо- та карбонатних комплексів, тоді як у хлоридних середовищах вагому роль відіграють хлоридні комплекси. За відновних умов (низькі Eh, наявність сульфідів) утворюється малорозчинний CdS, що різко зменшує розчинність і рухомість елемента; навпаки, за кислих і оксидних умов розчинність і міграційна здатність Cd зростають.

Ключовим процесом, що обмежує міграцію Cd, є хемосорбція: кадмій утворює комплекси з гумусовими речовинами торфу, де головну роль відіграють карбоксильні та фенольні групи;

загальна афінність (спорідненість) Cd до гумусової матриці нижча, ніж у Pb, що частково пояснює його вищу рухомість [3]. Значущими є також сорбційні взаємодії з поверхнями оксидів/гідроксидів Fe та Al і глинистих мінералів; здатність до сорбції істотно зростає з рН [5]. Водночас комплекси Cd із розчиненою органічною речовиною можуть підвищувати його рухливість у поровому розчині, особливо у верхніх, багатих на органіку горизонтах торфу.

Відбір зразків торфу проводився з репрезентативних родовищ у Львівській області (Білогорща, Гончари, Гамаліївка, Артищів, Полонична, Скнилівка) за допомогою кернавого пробовідбірника. Зразки були відібрані з глибини 0–140 см з інтервалом 20 см, загалом 26 проб. Аналіз рухомих форм кадмію (Cd) виконувався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES) в лабораторії Alpinus Chemia Sp. z o.o. (м. Солець Куявський, Польща) після попередньої екстракції 0,2М HCl.

Аналіз вмісту рухомих форм Cd у досліджених торфовищах Львівської області засвідчив високу варіативність, нерівномірність і неоднорідність розподілу. За сукупністю статистичних параметрів для вибірки ($n = 26$) фіксується дуже великий коефіцієнт варіації (262,63 %), значний розмах (min–max: 0,05–8,88 мг/кг), висока дисперсія (2,94) та стандартне відхилення (1,72). Середній вміст (0,65 мг/кг) істотно перевищує медіану (0,18 мг/кг), що разом із позитивною асиметрією (4,78) та високим ексцесом (23,56) вказує на наявність одиничних або небагатьох дуже високих значень (аномалій) і, відповідно, на локальні джерела або локальні геохімічні умови акумуляції кадмію. Мінімальний вміст є понад на два порядки меншим за максимальний (0,05 проти 8,88 мг/кг). До мінімальних рівнів належать значення у профілях Гончари 100–120 см (0,052 мг/кг) та Гамаліївка 80–100 см (0,067 мг/кг). Максимальні вмісти зафіксовано у профілі Гончари 60–80 см (8,883 мг/кг) та підвищені – у Гончари 120–140 см (1,767 мг/кг), що формує висококонтрастний вертикальний профіль. Для Білогорщі характерні помірні значення 0,183–0,867 мг/кг із відносно більшими вмістами у приповерхневих горизонтах (0–40 см), тоді

як Гамаліївка загалом демонструє низькі рівні 0,067–0,267 мг/кг без виразних піків. Сукупно це підтверджує мозаїчність просторово-стратиграфічного розподілу Cd та наявність локальних аномалій на тлі переважно низького «фоновому» рівня.

Аналіз гістограм частот концентрацій Cd у поєднанні з результатами формальних тестів на нормальність засвідчує, що емпіричний розподіл статистично відмінний від нормального; дані коректно описуються логнормальною моделлю. Це узгоджується з вираженою правосторонньою асиметрією та підвищеним ексцесом і відображає значну просторову нерівномірність концентрацій. Подібні логнормальні розподіли є типовими для домішок переважно техногенного походження, надходження яких має імпульсний характер і визначається мультиплікативними процесами розсіювання та акумуляції.

Порівняння з фоновим (медіанним) рівнем показало підвищені концентрації рухомого Cd у низці інтервалів за коефіцієнтом концентрації K_{CM} (тут і далі $K_{CM} = C_i/C_{фон}$, де $C_{фон}$ = медіана вибірки = 0,18 мг/кг). Для розрізу Білогорща підвищення фіксується практично по всій товщі профілю, окрім інтервалів 40–60 і 60–80 см, де $K_{CM} \approx 1,0$; максимальні значення у верхніх горизонтах 0–20 і 20–40 см ($K_{CM} = 3,64$ та $4,74$ відповідно). Для ділянки Артищів збагачення спостерігається у шарах 0–20 і 20–40 см ($K_{CM} = 3,55$ та $1,73$). У розрізі Гончари підвищення зафіксоване в інтервалах 0–20, 20–40, 60–80 та 120–140 см ($K_{CM} = 1,37$; $2,09$; $48,54$; $9,65$ відповідно), причому шар 60–80 см формує різко виражену аномалію, що свідчить про локальне джерело надходження або про постдепозиційну ремобілізацію Cd. Для ділянки Гамаліївка помірне збагачення встановлено у верхньому шарі 0–20 см ($K_{CM} = 1,46$). У середньому по вибірці нормований коефіцієнт концентрації кадмію становить $K_{CM} = 3,57$, що вказує на переважання значень, вищих за фонові, на тлі окремих висококонтрастних аномальних точок.

Вміст рухомих форм Cd у торфах Львівської області в середньому перевищує кларкові значення для земної кори за О. П. Виноградовим ($KK_{сер} = 5,03$), а також референтні рівні для ґрунтів: узагальнений фон за [2] ($KK_{сер} = 1,87$), фонові значення для ґрунтів Європи [1] ($KK_{сер} = 3,45$) та України [1] ($KK_{сер} = 4,08$).

За індексом забруднення, $IЗ$ (*Pollution index, PI*), який є відношенням концентрації важких металів у зразку до значення для елемента в земній корі, переважна більшість зразків демонструє помірне забруднення ($IЗ=1-3$), в окремих випадках у низці інтервалів зафіксоване значне забруднення ($IЗ=3-6$: Білогорща, 0–20, 20–40 см; Артищів, 0–20 см; Гончари, 60–80, 120–140 см), частина зразків характеризується низьким рівнем або його відсутністю ($IЗ < 1$).

Результати порівняльного аналізу за коефіцієнтом/фактором збагачення елементами, EF (*Element enrichment factor, EF*), який розраховувався за формулою $EF = (Me_T / Cr_T) / (Me_K / Cr_K)$, де EF – коефіцієнт збагачення; Me_T – вміст металевого елемента в торфі; Cr_T – вміст хрому в торфі; Me_K – металевий елемент у земній корі; Cr_K – вміст хрому в земній корі, свідчать про високий ступінь можливого антропогенного внеску для Cd, Pb, As та Hg: у частини інтервалів зафіксовано $EF > 50$ (клас “дуже високе збагачення”), поряд із інтервалами “високого” та “помірного” збагачення. Високі EF інтерпретуються як індикатор техногенного надходження, однак збагачення може посилюватися і природними чинниками (варіації мінеральної домішки, локальні редокс-бар’єри, сорбційна селективність органічної матриці).

З огляду на логнормальність розподілів використано рангову кореляцію Спірмена. За результатами аналізу зафіксовано дуже тісний позитивний зв’язок між рухомими формами Cd і Pb ($r > 0,90$; $p < 0,001$; $n = 26$), що свідчить про узгодженість їхніх концентрацій і може відображати спільність джерел (атмосферні випадіння/золіві внески) та подібні механізми закріплення у торфі (сорбція на гумусовій матриці, взаємодія з оксидами Fe/Al). Рангове впорядкування коефіцієнтів кореляції для набору елементів виявило парагенетичну асоціацію Cd–Pb–Tl, що додатково підтверджує їхню спільну поведінку у досліджених умовах. Зауважимо, що частина кореляції може бути зумовлена спільним контролем з боку pH та зольності.

Ієрархічна кластеризація (метод Уорда на z-стандартизованих даних) і факторний аналіз головних компонент із варімакс-ротацією підтвердили ключову асоціацію Cd–Pb та дозволили виділити структуру зв’язків з фізико-хімічними показниками.

Перший фактор (F1) відображає «атмосферно-техногенний» компонент із високими навантаженнями Cd і Pb ($|\lambda| \geq 0,65$) і зв'язком із зольністю (А %) та рН, що інтерпретується як внесок мінеральної домішки/пилу та пов'язаних із цим умов сорбції. Другий фактор (F2), який пояснює 17,46 % дисперсії, характеризується позитивним навантаженням ОР ($\lambda = +0,78$) та від'ємними навантаженнями А % ($-0,78$), рН ($-0,74$), а також Cd ($-0,66$) і Pb ($-0,66$). Це інтерпретуємо як «органічний/редокс-градієнт»: шар із більшою органічністю та потенційно зниженим рН/Eh пов'язаний зі зменшенням частки рухомих форм Cd і Pb (наявне закріплення у міцніших комплексах або перехід у менш розчинні форми, зокрема сульфіди).

Ключовим для Cd є фактор F2 – «органічність ↔ мінеральність/нейтралізація». Високе позитивне навантаження має ОР $+0,78$, натомість негативні – А (зольність) $-0,78$; рН $-0,74$; Pb $-0,66$; Cd $-0,66$. Це означає, що вздовж осі F2 зростання органічної складової (вищий ОР) супроводжується зменшенням рухомих форм Cd і Pb, тоді як підвищення зольності та рН пов'язане з зростанням їхніх рухомих форм. Інтерпретаційно: у досліджених профілях мобільний Cd тяжіє до мінерально збагачених, частіше нейтральних/слабокислих інтервалів (низькі значення F2), що може відбивати екзогенний мінерально-пиловий/золотий внесок Cd, внесок карбонатно-/оксидно-асоційованих форм Cd, які ефективно вилучаються застосуванням слабокислим екстрагентом, та меншу частку міцних органо-комплексів у горизонтах із нижчим ОР. Практично це пояснює різко виражену аномалію Cd у Гончарах (60–80 см) за вищих рН і зольності на тлі відносно нижчого ОР.

Дослідження вертикальних профілів торфовищ показало, що концентрації Cd змінюються залежно від їхнього розташування в торф'яному профілі. Максимуми вмісту Cd зазвичай фіксуються у верхніх шарах (Білогорща) як відбиток атмосферних випадінь і зв'язування з гумусовими компонентами кислих верхніх горизонтів, однак порівняно з Pb кадмій характеризується більшою постдепозиційною рухомістю (вплив рН/Eh, розчиненої органічної речовини), що може зумовлювати міграцію вниз профілем (Гончари).

Просторово-стратиграфічні закономірності неоднорідні між профілями. Для Білогорщі характерні підвищені приповерхневі вмісти (0–40 см: 0,667–0,867 мг/кг); Гамаліївка загалом демонструє низькі рівні (0,067–0,267 мг/кг) без виразних піків; натомість Гончари відзначаються різким «втопленням» максимумом у шарі 60–80 см (8,883 мг/кг) і другорядним підвищенням на 120–140 см (1,767 мг/кг), що формує висококонтрастний вертикальний профіль.

Перелік використаної літератури

1. Клос В.Р., Бірке М., Жовинський Е.Я., Акінфієв Г.О., Амашукелі Ю.А., Кламенс Р. Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS). *Пошукова та екологічна геохімія*. 2012. 1(12). С. 51–66.
2. Bowen H.J.M. *Environment Chemistry of the Elements*. London; New-York; Toronto; Sydney; San Francisco: Academic Press. 1979). 250 p.
3. Gondar D., López R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F. Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 2006. 135, 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.12.003>
4. Kubier A., Wilkin R.T., Pichler T., Cadmium in soils and groundwater: A review, *Applied Geochemistry*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388>
5. Puls R. W., Bohn H. L. Sorption of cadmium, nickel, and zinc by kaolinite and montmorillonite suspensions. *Soil science society of America journal*. 1988. 52(5), 1289–1292. <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200050013x>
6. Uddin S.; Khanom S.; Islam M. R.; Hossain M. Cadmium Contamination: Sources, Behavior, and Environmental Implications. In *Cadmium toxicity: Challenges and solutions*. Springer. 2024. Chapter: 4. pp. 67–101. https://doi.org/10.1007/978-3-031-65611-8_4