

УДК 504.05:504.062

Ю.В. Буц¹, О.В. Крайнюк², В.В. Барбашин³¹Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, Україна²Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна³Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

АКУМУЛЯЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ ПРИ ТЕХНОГЕННОМУ НАВАНТАЖЕННІ ПРОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Відзначено різноманітність поведінки хімічних елементів у довкіллі після ураження пожежами. Можна спостерігати широкий діапазон кількісних значень геохімічної міграції або акумуляції хімічного елементу. Важкі метали, що потрапили у довкілля, можуть утворювати гідроксиди або гідросокомплекси, від яких залежить міграційна здатність. Створено прогнозування геохімічної міграції сполук купруму у ґрунтах після пірогенного впливу.

Ключові слова: природні пожежі, важкі метали.

Постановка проблеми

На теперішній час в Україні науковим дослідженням, що спрямовані на вивчення техногенного навантаження внаслідок дії пірогенного (дослівно – «породженого вогнем») чинника на довкілля, приділено недостатньо уваги. При цьому кількість природних пожеж та їх наслідки із року в рік збільшуються. В процесі відновлення природних екосистем саме ґрунт визначає і тип рослинності, і динаміку рослинних угруповань, отже, вплив природних пожеж на властивості ґрунтів є однією з важливих задач в області ґрунтознавства.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Однозначного пояснення причин, що впливають на поведінку мікроелементів, зокрема, важких металів (ВМ), під дією техногенного впливу, не існує. Аналіз літературних даних дозволяє відзначити різноманітність та різнобічність поведінки хімічних елементів у компонентах довкілля після ураження пожежами. У різних екологічних умовах можна спостерігати широкий діапазон кількісних значень геохімічної міграції або акумуляції будь-якого конкретного хімічного елементу [4]. Наприклад, концентрація ртуті у ґрунті після низової пожежі складає від +27,3% до 64,3%. Розбіжність – майже у 2,36 рази [1].

Кращими міграційними характеристиками, як правило, мають аніоногенні елементи. Вони в природі знаходяться у вигляді аніонів і добре розчинних солей. Це, наприклад, молібден і бор. Катіоногенні елементи (цинк, мідь, марганець і кобальт) мігрують у вигляді катіонів у складі добре розчинних солей, золів, комплексних з'єднань і солей фульвокислот

[10].

Переважна маса залучених в атмосферну емісію ВМ (Cu, Hg, Cd, As, Pb та ін.) мігрує у складі пилу і аерозолів. Але коли мова йде про поодинокі випадки незначної міграції рудних елементів (Cr, Ni, Co, Mg та інших), які найчастіше все ж пасивно акумулюються у літогенній основі згарищ або прилеглих до них площах, то тут слід визнати роль крупніших пилових частинок [2].

Звичайно, на міграцію хімічних елементів вплив створює тип пожежі, її інтенсивність. Чим вище потужність вогню, тим вище кількісна оцінка повітряної міграції хімічних елементів. Цілком очевидно, що існують й інші чинники, які визначають поведінку ВМ при пожежах в екосистемах.

Аналітичні результати продемонстрували, що за вмістом елементів-мігрантів (мг/кг), величин рН, ділянки згарищ, які знаходяться приблизно в однакових умовах, але пройдені низовою або верховою пожежею розрізняються досить відчутно.

При повальній верховій пожежі ряд хімічних елементів, наприклад ртуть, кадмій, селен і штучні радіонукліди виносяться поза зону території пожеж, їх вміст складає 30-45% від їх концентрації на ділянках низової пожежі [1]. Величина рН підвищується на 6-10%. Безсумнівно, це пов'язано зі збільшенням кількості золи, яка має лужну реакцію, проте вона могла бути частково видалена з ґрунтового покриву згарища еоловими або гідрологічними процесами. З цієї причини коректне встановлення залежності між кількістю золи і величиною рН на згарищах через певний час після пожежі не представляється можливим. Наведені приклади процесів геохімічної міграції з переконливістю свідчать про те, що окрім виду

пожежі як чинника міграції хімічних елементів зі згарищ презентабельну роль відіграє і стан легкогорючих матеріалів, а саме – вологість лісової підстилки. Це дозволяє сформулювати ще одну причину, від якої залежить поведінка ВМ при лісових пожежах: фізичний стан наземних лісових горючих матеріалів також слугує одним з чинників, що визначають геохімічну міграцію при природній пожежі.

Відомо, що різні рослини по-різному акумулюють різні мікроелементи. Тобто, варто враховувати і характер розподілу важких металів у наземних частинах рослин. Від цього залежать кількісні показники геохімічної міграції хімічних елементів при пожежі. Найбільш характерним є радіальний розподіл більшості ВМ у ґрунтовому розрізі, включаючи верхні ґрунтові горизонти з прошарками повсті та лісової підстилки. І у цьому випадку існує суттєва флуктуація концентрацій ВМ у радіальній диференціації у ґрунтовому профілі.

Вигорання верхніх частин степової повсті, мохів, лишайників і лісової підстилки супроводжується слабкою емісією мікроелементів-мігрантів не лише тому, що верхні прошарки наземних горючих матеріалів висихають швидше, ніж нижні, але ще й тому, що у цих горизонтах їх підвищений вміст знаходиться у нижніх інтервалах, а не в верхніх.

Отже, слід підкреслити, що, комплексна взаємодія хімічних елементів один з одним, стан наземних горючих матеріалів і розподіл елементів у ґрунтових вертикальних розрізах відповідають за поведінку хімічних елементів при пожежах у екосистемах.

У безвітряну погоду, під час поширення пожежі у екосистемі, хімічні елементи, що утримуються вогняним конвекційним потоком, мігрують вертикально у вищі атмосферні шари і в міру його охолодження осідають на площі згарища. Вітер сприяє поширенню димового шлейфу за межі пірогенно ураженої площі. Це дозволяє визнати також за погодними умовами роль одного з факторів, що визначають міграцію хімічних елементів зі згарищ. Проте, на наш погляд, цей чинник можна застосувати лише до невеликих пожеж, оскільки повальні верхові пожежі супроводжуються утворенням вихрових повітряних потоків, що затягують холодні маси повітря з прилеглих до пожежі площ. А горизонтальний адвекційний рух димового шлейфу при таких пожежах можна не лише передбачити, але і практично неможливо урахувати під час пожежі. Водночас, суха і тепла погода будуть сприятливі для атмосферної міграції, а туманна і дощова сприятиме швидкому вимиванню і осадженню пилових і аерозольних часток димового шлейфу. Вся представлена проаналізована інформація дозволяє стверджувати існування ще одного фактора, від якого залежить

поширення димового шлейфу при пожежі в екосистемі: погодні умови, що впливають на міграцію або акумуляцію окремих хімічних елементів в межах згорілої території.

Немає сумніву у тому, що трансформація степової повсті, лісових підстилок, мохів, лишайників, тощо у різні продукти горіння (золу, вугілля, пил, аерозолі та т.д.) під впливом високих температур природних пожеж повинні впливати на всі хімічні елементи.

Доведено, що у компонентах природних комплексів хімічні елементи знаходяться у різних станах: це і сорбція, і абсорбція, і складні органічно-мінеральні сполуки і т.і. Але, оскільки мова йде про природні пожежі, а, отже, і про високі температури, Алексеєнко І.В. [1] розглядає їх поведінку в залежності від температур їх кипіння і випаровування. Активну міграцію кадмію і ртуті він пов'язує з низькою температурою кипіння, тоді як у таких ВМ, як мідь, хром, нікель, кобальт вона на порядок вище, а саме вони мають тенденцію до геохімічної акумуляції літо генної основи згарища (°C): Hg – 357, As – 610, Cs – 690, Cd – 765, Zn – 907, Mg – 1107, Pb – 1744, Mn – 2151, Sr – 1384, Cr – 2482, Cu – 2595, Ni – 2732, V і Co – 3000.

З наведеної тенденції випадають марганець, маючи високу температуру кипіння він легко мігрує. З іншого боку, низькою виявляється міграція миш'яку, хоча вже при температурі 610°C відбувається сублімація цього хімічного елементу. Причиною низьких значень цього показника може служити знаходження його у мінеральній частині лісової підстилки і виражений тісний зв'язок із залізом. Не відповідає даній закономірності і поведінка натрію і калію, які накопичуються у ґрунтах згарищ, але мають низький температурний градієнт.

Таким чином, аналіз наведених вище даних дозволяє зробити висновок про те, що поведінка важких металів при пожежах в екосистемах залежить від багатьох причин, головними з яких є: тип пожежі, стан лісових горючих матеріалів, метеоумови, геохімічні властивості хімічних елементів і характер їх розподілу у компонентах екосистеми.

Під час пожеж першочерговому впливу високої температури піддаються верхні кілька сантиметрів ґрунту, тому найбільш кардинальні зміни відбуваються у підстилці і верхній частині гумусового горизонту. У процесі горіння відбувається значна втрата органічної речовини ґрунту. Під впливом високих температур під час пожежі більша частина карбону з органічної речовини окислюється до газоподібних форм (в основному CO₂) і випаровується. Під час інтенсивних пожеж відбувається знищення органічної речовини надґрунтових горизонтів і верхньої частини гумусового горизонту, а також утво-

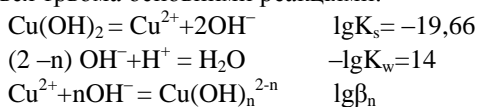
рення великої кількості карбонатних сполук лужних і лужноземельних елементів, що викликає збільшення реакції рН. Як відзначають Ю.М. Краснощоків і ін. [7], зміна кислотності ґрунтів після пожежі може бути дуже істотна, зафіксовані випадки від рН=5,7...5,9 до пожежі до рН=8,7 після проходження низової пожежі. Через два місяці після пожежі рН поверхневого горизонту дорівнює 8,0, і тільки на ділянках згарищ десятирічної давнини реакція верхніх органогенних горизонтів відновлюється. Крім необхідних для рослин мікроелементів, що надходять у ґрунт після проходження пожежі, велика кількість Fe, Al, Zn, Mn та інших важких металів надходить разом із золюю.

Метою представленої публікації є дослідження геохімічних аспектів акумуляції важких металів під впливом техногенного навантаження пірогенного походження.

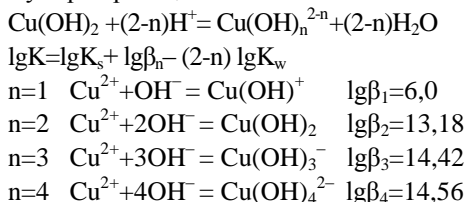
Виклад основного матеріалу

Розглянемо докладніше умови утворення рухомих форм важких металів у ґрунті, що дозволить зробити висновок про їх міграцію або акумуляцію у геохімічному середовищі.

Важкі метали, що потрапили у довкілля, можуть утворювати важкорозчинні гідроксидами. Крім того, у ґрунтового розчині є ймовірність утворення металами гідросокомплексів з різною кількістю гідроксид-іонів [3]. Діапазон осадження гідроксидів і області переважання розчинних гідросокомплексів вивчені за допомогою побудови концентраційно-логарифмічних діаграм (КЛД) [6]. Розчинення гідроксиду металу (на прикладі утворення гідроксиду купруму) і утворення його комплексних сполук описується трьома основними реакціями:

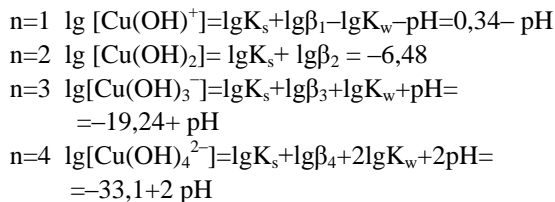
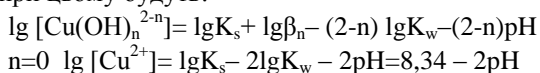


Сумарна реакція:



Для розрахунку константи рівноваги сумарної реакції використовувалися логарифми добутків розчинності гідроксидів і констант стійкості комплексів металів з гідроксид-іонами.

Рівноважні концентрації металевмісних частинок при цьому будуть:



Таким чином, з наведених діаграм (рис. 1) можна чітко визначити області максимального осадження гідроксидів металів. Умовою осадження Me^{z+} вважаємо досягнення його концентрації у ґрунтового розчині порядку 10^{-5} моль/л. Таким чином (рис. 1), до $\text{pH} \leq 6,8$ купрум знаходиться у розчиненому вигляді, при більш високих значеннях рН купрум осідає у вигляді гідроксиду Cu(OH)_2 , а при дуже великих значеннях $\text{pH} > 13$ утворюються гідросокомплекси Cu(OH)_3^- , але їх концентрація дуже незначна, можна зробити висновок про високу міграційну здатність сполук купруму до нейтрального середовища і їх фіксації при $\text{pH} \geq 6,8$. Зроблені розрахунки і діаграми для цілого ряду металів.

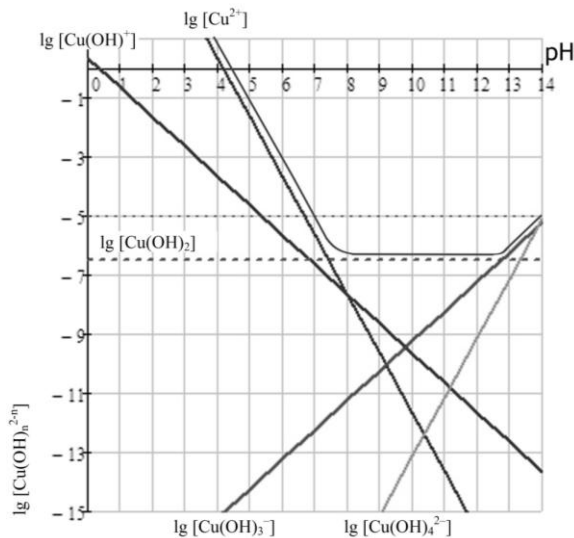


Рис. 1. Концентраційно-логарифмічна діаграма (КЛД) утворення гідросокомплексів купруму

Результати та їх аналіз

Розраховані нами за допомогою КЛД інтервали осадження гідроксидів добре узгоджуються з експериментальними даними Ю.Ю. Лур'є [8].

У нейтральному ґрунті більшість металів (Al, Cr, Zn, Cu, Fe (II), Co, Ni) знаходяться у важкорозчинній формі (у вигляді гідроксидів), при цьому їх міграційна здатність не велика, що призводить до накопичення хімічних елементів у ґрунті. У таких умовах важкі метали не вимиваються з ґрунту, не засвоюються рослинами, відбувається їх акумуляція у ґрунті [5].

Якщо відбувається значна зміна рН, наприклад як зафіксовано Ю.М. Краснощоківим та ін. [7], поведінка сполук купруму зміниться кардинальним

чином. При $pH=5,7$ до пожежі концентрація $[Cu^{+2}]=0,01$ моль/л, при $pH=8,7$ після пожежі весь купрум у нерозчинній формі буде накопичуватися у ґрунті.

Іони Fe^{2+} легко мігрують у кислому, нейтральному та навіть у слабо лужному середовищі до $pH=9,5$, лише у сильно лужному середовищі утворюється гідроксид $Fe(OH)_2$.

Висновки

На підставі розрахунків можна стверджувати, що має місце вплив техногенного навантаження пірогенного походження на геохімічну міграцію важких металів. Найменшу міграційну здатність мають сполуки Fe^{3+} при $pH=4,5-14$, Cu^{2+} – при $pH=7-14$, Cr^{2+} – при $pH=7-9$, Zn^{2+} при $pH=8-11$, Ni – при $pH=8-14$, Pb^{2+} – при $pH=9-12$, Fe^{2+} – При $pH=9,5-14$. У більш кислому середовищі утворюються розчинні речовини, але їх при збільшенні pH всього на $0,5-1$ може на порядок зменшити їх рухомість, що сприяє їх концентрації у ґрунтах після пожежі.

У нейтральному за реакцією ґрунті більшість важких металів (Cr , Zn , Cu , Fe (II), Ni) знаходяться у важкорозчинній формі (у вигляді гідроксидів), при цьому їх міграційна здатність незначна, що призводить до акумуляції цих хімічних елементів у ґрунті.

В окрему групу слід виділити важкі метали рухомі у нейтральному середовищі (Fe (II), Cd , Co , Mg , Mn). Будь-яке підвищення значень pH сприяє їх фіксації.

Отримані розрахунки можна використовувати для прогнозування геохімічної міграції важких металів у ґрунтах після техногенних наслідків надзвичайних ситуацій пірогенного походження.

Література

1. Алексеенко, И.В. Влияние лесных пожаров на свойства почв таёжных ландшафтов хребта Хамар-Дабан [Текст] / И.В. Алексеенко, Н.С. Гамова // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии. – Барнаул, 2015. – Т. 1. – С. 171-174.
2. Брянин, С.В. Миграция и аккумуляция зольных элементов в лесных ландшафтах под влиянием периодических пожаров на Амуро-Зейской равнине [Текст] // Фундаментальные исследования. - 2014. - №8. - С. 859-863.
3. Буц, Ю.В. Моделирование миграционной способности тяжелых металлов при чрезвычайных ситуациях техногенного характера [Текст] / Ю.В. Буц, Е.В. Крайнюк // Вестник Российской военно-медицинской академии. – Ч.1. – 3 (23), 2008. – С.90–91.
4. Буц, Ю.В. Забруднення важкими металами ландшафтних комплексів як результат техногенно-екологічного навантаження [Текст] / Ю.В. Буц, О.В. Крайнюк // Проблеми надзвичайних ситуацій. Зб. наук. пр. УЦЗУ.– Вип. 10.– Харків : УЦЗУ, 2009.– С. 52–60.
5. Буц, Ю.В. Пірогенний вплив на геохімічну міграційну здатність важких металів [Текст] / Ю.В. Буц, О.В.

Крайнюк, В.В. Барбашин, В.Г. Кобзін // «Людина та довкілля. Проблеми неоекології». – № 1–2.– X. : Вид–во ХНУ, 2018. – С. 110-111.

6. Гороновский, И.Т. Краткий химический справочник [Текст] / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Под ред. О.Д. Куриленко. – К.: Наук. думка, 1974.– 995 с.
7. Краснощеков, Ю.Н. Влияние контролируемого выжигания шелкопряdnиков на свойства дерново-подзолистых почв в Нижнем Приангарье [Текст] / Ю.Н. Краснощеков, Э.Н. Валендик, И.Н. Безкоровайная и др. // Лесоведение. – 2005. – № 2. – С. 16-24.
8. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. [Текст] / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1989.– 446 с.
9. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст]: справ. изд. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. – Л.: Химия, 1991.– 432 с.
10. Трофимов, И.Т. Особенности послепирогенной трансформации дерново-подзолистых почв юго-западной части ленточных боров алтайского края [Текст] / И.Т. Трофимов, И.Ю. Бахарева // Вестник АГАУ, 2007.– №11(37).– С. 31-35.

References

1. Alekseenko, I.V. & Gamova, N.S. (2015) Influence of forest fires on the properties of soils of taiga landscapes of the Khamar-Daban ridge. *Biogeochemistry of technogenesis and modern problems of geochemical ecology*, 1, 171-174.
2. Bryanin, S.V. (2014) Migration and accumulation of ash elements in forest landscapes under the influence of periodic fires on the Amur-Zeisk plain. *Fundamental studies*, 8, 859-863.
3. Buts, Ju.V., Krajnjuk, E.V. (2008) Modeling the migration ability of heavy metals in emergency situations of anthropogenic nature. *Russian Military Medical Academy*, 3(23), 90-91.
4. Buts, Ju.V., Krajnjuk, O.V. (2009) Pollution by heavy metals of landscape complexes as a result of technogenic and ecological load. *National University of Civil Protection of Ukraine, Kharkiv*, 10, 52-60.
5. Buts, Ju.V., Krajnjuk, O.V., Barbachin, V.V., Kobzin, V.G. (2018) The pyrogenic influence on the geochemical migration ability of heavy metals "Man and the environment. *Problems of neoeology. Collected papers of Kharkiv national University*, 1–2, 110-111.
6. Goronovskij, I.T., Nazarenko, Ju.P., Nekrjach, E.F. (1974) *Brief Chemical Handbook*, 995.
7. Krasnoshhekov, Ju.N., Valendik, Je.N., Bezkorovajnaja, I.N., Verhovcev, S.V., Kisiljahov, E.K., Kuz'michenko, V.V., (2005) Influence of controlled burning of silk crackers on the properties of sod-podzolic soils in Nizhny Novgorod. *Forestry*, 2, 16-24.
8. Lur'e, Ju. Ju. (1989) *Handbook of Analytical Chemistry*, 446.
9. Rabinovich, V. A., Havin, Z. Ja. (1991) *Brief Chemical Handbook: Sprav. Izd, Leningrad*, 432.
10. Trofimov, I.T., Bakharev, I.Yu. (2007) Peculiarities of post-pyrogenic transformation of sod-podzolic soils in the southwestern part of bandar forests of the Altai Territory. *Bulletin of the AGAU*, 11(37), 31-35.

Рецензент: доктор технічних наук, професор М.В. Хворост, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

Автор: БУЦЮРІЙ Васильович
завідувач кафедри природоохоронних технологій,
екології та безпеки життєдіяльності
Харківський національний економічний університет
імені Семена Кузнеця
E-mail - butsyura@ukr.net

Автор: КРАЙНЮК Олена Володимирівна
доцент кафедри метрології та безпеки життєдіяльності
Харківський національний автомобільно-дорожній
університет
E-mail - alenauvarova@ukr.net

Автор: БАРБАШИН Віталій Валерійович
канд. техн. наук, доцент кафедри охорони праці та
безпеки життєдіяльності
Харківський національний університет міського
господарства імені О.М. Бекетова
E-mail - barbachyn@ukr.net

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN SOILS AT ANTHROPOGENIC IMPACT PYROGENIC ORIGIN

Y. V. Buts¹, O. V. Kraynyuk², V. V. Barbachin³

¹Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics, Ukraine

²Kharkov National Automobile and Highway University, Ukraine

³O.M.Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

The research of dynamics of migration ability of heavy metals properties under the influence of anthropogenic impact pyrogenic origin is given insufficient attention. The study of the concentration of heavy metals in soils by atomic absorption analysis was carried out. The results indicate the transformation of their migration properties. The diversity and versatility of behavior of chemical elements in environmental components after the fire was noted. In different ecological conditions, it is possible to observe a wide range of quantitative values of geochemical migration or accumulation of any particular chemical element.

Analytical results show that the contents of migrant elements, pH values, areas of incidents, which are approximately in the same conditions, but passed by the grass or upper fire differ quite tangibly.

Heavy metals that hit the environment can form difficult soluble hydroxides. In addition, in the soil solution, there is a probability of the formation of hydroxocomplexes with different amounts of hydroxide ions by metals. The range of precipitation of hydroxides and the region of predominance of soluble hydroxocomplexes have been studied by constructing concentration-logarithmic diagrams.

On the basis of the calculations it can be argued that the influence of the technogenic loading of pyrogenic origin on the geochemical migration of heavy metals takes place. Compounds Fe^{3+} at the pH = 4.5-14, Cu^{2+} at pH = 7-14, Cr^{2+} at pH = 7-9, Zn^{2+} at pH = 8-11, Ni^{2+} at pH = 8-14 have the lowest migration potential. Compounds Pb^{2+} at pH = 9-12, Fe^{2+} - pH = 9.5-14 have the lowest migration potential also. In a more acidic environment, soluble substances are formed, but at a pH increase of only 0.5-1, they can decrease their mobility by an order of magnitude, which contributes to their concentration in the soils after the fire.

In a neutral soil reaction, most of the heavy metals (Al, Cr, Zn, Cu, Fe (II), Ni) are in a slightly soluble form (in the form of hydroxides), with their migration capacity insignificant, which leads to the accumulation of these chemical elements in the soil.

In a separate group it is necessary to allocate heavy metals moving in a neutral environment (Fe (II), Cd, Co, Mg, Mn). Any increase in pH values contributes to their fixation.

The obtained calculations can be used to predict the geochemical migration of heavy metals in soils after the man-made consequences of emergencies of pyrogenic origin.

Keywords: natural fires, heavy metals.