

УДК 576.4+551.43

**И.В. Кураева**

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П.Семеновко НАН Украины, г.Киев, Украина*

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ**

По специально созданным программам с использованием термодинамического анализа и математического моделирования выполнен расчет равновесных форм миграции тяжелых металлов в почвенных растворах (предприятий химической и угледобывающей промышленности, черной металлургии). Установлено, что тяжелые металлы в почвенных растворах исследуемых территорий мигрируют в основном в виде свободных ионов.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, моделирование, тяжелые металлы, комплексные соединения, миграционные формы.

**Вступление.** Геохимическая трансформация химических элементов в окружающую среду из техногенно загрязненных почв проходит через почвенные растворы.

В.И. Вернадский [1] считал, что почвенные растворы – одна из важнейших категорий природных вод, “основной субстрат жизни”, “основной элемент механизма биосферы”. Состав почвенных растворов, их роль в функционировании почвы изучали многие ученые [2, 3].

В настоящее время в связи с огромной техногенной нагрузкой на окружающую среду на территориях предприятий черной, угледобывающей, химической промышленности установление форм нахождения тяжелых металлов в почвенных растворах является актуальной сферой исследований.

Миграционные формы элементов в почвенных растворах определяются в основном экспериментальными и расчетными способами. При экспериментальном определении используют методы фракционирования, гельфильтрации, диализа, электрофореза. Большое внимание уделяется изучению взаимодействия металлов с органическим веществом природных вод [4, 5]. Расчетные методы включают в себя расчет миграционных форм химических элементов в системе с несколькими ком-

понентами и расчет равновесного состояния многокомпонентного водного раствора.

В почвенной системе химические элементы мигрируют, главным образом, в почвенном растворе, в состав которого входят растворенные соли, органо-минеральные и органические соединения, газы и тончайшие коллоидные золи. Состав почвенных растворов формируется в результате взаимодействия твердой, жидкой, газообразной и живой фаз почвы при постоянно изменяющихся внешних факторах. Химический состав почвенных растворов обуславливает разрушение и синтез гумусовых веществ, формирование вторичных минералов, влияет на образование комплексных соединений органической и неорганической природы. Из почвенного раствора растения получают необходимые питательные вещества. В почвенном растворе органические и неорганические вещества находятся в молекулярном и частично ионизированном состоянии, образуют комплексные соединения сложного состава. Формы нахождения химических элементов в почвенном растворе определяют их устойчивость в системе и, следовательно, био- и геохимическую миграционную подвижность в трофической цепи.

**Цель работы** – установление форм миграции тяжелых металлов в почвенных растворах.

**Объекты и методы исследования.** Для исследования были отобраны образцы техногенно загрязненных почв вблизи предприятий химической промышленности (г. Черкассы), черной металлургии (г. Алчевск), угледобывающей промышленности (г. Макеевка).

Почвенные растворы изучались методом вытяжек [6]. Физико-химические свойства почв и почвенных растворов определялись по методике [7]. Для расчета форм нахождения тяжелых металлов использовалась информация о термодинамических данных комплексных соединений металлов с органическим веществом [8]. На формы миграции тяжелых металлов в почвенных растворах влияет их распределение в основных почвенных фракциях. Например, подвижные формы металлов определяют их миграционную способность в трофической цепи почва–растение–животное–человек, которая в значительной степени зависит от физико-химических условий почв.

**Результаты исследования.** В результате физико-химических исследований получены данные о свойствах загрязненных почв, физико-химическом составе исследуемых почв (табл. 1, 2). Расчет форм на-

хождения Zn, Cu, Co, Ni в почвенных растворах исследуемых территорий приведен в табл. 3.

**Таблица 1. Физико-химический состав исследуемых почв**

Почва	рН	C <sub>орг</sub> , %	Поглощенные катионы, моль/кг почвы, $n \cdot 10^{-1}$			
			H <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Чернозем обыкновенный (химическая промышленность)	7,0	4,8	12,6	3,05	0,25	0,1
Чернозем обыкновенный на лессах (черная металлургия)	6,80	5,2	18,1	4,6	0,65	0,45
Чернозем солонцеватый на тяжелых глинах (угледобывающая промышленность)	7,2	4,2	15,0	4,0	0,25	0,25

**Таблица 2. Химический состав почвенных растворов, мг/л**

Ион, параметр, вещество	Химическая промышленность	Черная металлургия	Угледобывающая промышленность
HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	140,35	220,40	150,25
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10,25	12,35	13,85
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20,36	28,35	20,35
Cl	30,26	60,85	50,42
Ca <sup>2+</sup>	80,25	60,42	25,45
Mg <sup>2+</sup>	42,36	20,30	22,80
Na <sup>+</sup>	20,15	18,60	10,20
K <sup>+</sup>	1,2	2,0	3,45
Ni <sup>2+</sup>	0,82	1,2	0,92
Co <sup>2+</sup>	0,5	0,4	0,25
Cu <sup>2+</sup>	0,1	1,2	0,45
Zn <sup>2+</sup>	0,09	0,95	0,60
Pb <sup>2+</sup>	–	1,25	0,80
ПМ	4,0	4,5	8,20
ФК	50	35,0	45,0
ГК	15	2,50	1,2
рН	7,0	6,80	7,2

*Примечания.* ПМ – перманганатная окисляемость; ФК – фульвовые кислоты; ГК – гуминовые кислоты.

Таблица 3. Формы нахождения тяжелых металлов в почвенных растворах, %

Ион	Химическая промышленность	Черная металлургия	Угледобывающая промышленность
Zn <sup>2+</sup>	72,32	80,2	95,2
ZnHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	–	2,3	1,5
Zn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	–	–	–
ZnФК	22,4	17,2	–
ZnSO <sub>4</sub>	3,8	2,2	2,0
Cu <sup>2+</sup>	28,8	60,2	58,2
CuOH <sup>+</sup>	38,1	26,3	28,3
Cu(OH) <sub>2</sub>	20,2	3,9	5,6
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,0	2,9	–
CuCO <sub>3</sub>	6,2	1,5	2,0
CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,1	2,0	–
Cu(OH) <sub>2</sub> ФК <sup>2-</sup>	2,0	–	–
CuГК	–	–	–
Co <sup>2+</sup>	60,2	82,3	78,2
CoHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	27,8	10,2	2,2
CoSO <sub>4</sub>	10,12	4,4	15,3
CoФК	2,6	2,8	6,2
CoCO <sub>3</sub>	–	–	–
Ni <sup>2+</sup>	42,3	60,2	58,7
NiФК	20,8	30,3	28,9
Ni(OH)ФК	1,8	2,4	17,2
NiOH <sup>+</sup>	6,3	1,8	8,2
NiCO <sub>3</sub>	20,3	2,3	3,2
NiHCO <sub>3</sub>	1,2	–	–
NiSO <sub>4</sub>	–	–	–

Наши исследования показали, что повышенное содержание металлов в почвенных растворах изменяет картину распределения их миграционных форм по сравнению с условно чистыми почвами (расчеты для которых были проведены нами ранее [106]). Например, тяжелые металлы мигрируют в фоновых почвах в форме сложных комплексов с органическими веществами.

При повышении содержания металлов в почвенных растворах их миграция, особенно цинка, в виде свободных ионов увеличивается. При концентрациях цинка в почвенных растворах до 1 мг/л основной формой является ионная: для предприятий химической промышленности – 72 %, черной металлургии – 80,2, угледобывающей – 95,2 %.

**Выводы.** Закономерности распределения тяжелых металлов в почвах определяются их физико-химическими свойствами, минералого-геохимическими параметрами почвообразующих пород, ландшафтными и техногенными условиями территории.

В почвах Украины основные формы тяжелых металлов связаны с фракциями почвенного гумуса – остаточной, карбонатной, адсорбированной, обменной и легкорастворимой.

Тяжелые металлы в почвенных растворах условно чистых почв мигрируют в основном в виде свободных катионов и растворимых металлоорганических комплексов. При повышении концентрации ионов металлов в почвенных растворах их миграция происходит в форме свободных катионов.

1. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружение / В.И. Вернадский. – М.: Наука, 1965. – 360 с.
2. *Гедройц К.К.* Почвенный поглощающий комплекс растений и удобрения / К.К. Гедройц. – М. – Л.: Сельхозиздат, 1955. – 339 с.
3. *Петухова Н.Н.* Геохимия почв Белорусской ССР. – Минск: Наука и техника, 1987. – 260 с.
4. *Варшал Г.М., Коцеева И.Я., Сироткина И.С.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов в связи с миграцией загрязненных веществ в объектах внешней среды // Органическая геохимия и поисковая геохимия. – М.: Наука, 1982. – С. 202 – 212.
5. *Allison I.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.I.* MINTEQA 2 PRODEFA 2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems. Version Z.O. – Athens, Georgia (USA): User’s Manual VS Environmental Protection Agency, 1990.
6. *Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почвах.* – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 57 с.

7. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Из-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
8. *Жовинский Э.Я.* Определение миграционных форм микроэлементов в почвенных растворах методом математического моделирования / Э.Я. Жовинский И.В. Кураева, Л.Н. Горев, В.В. Кирничный // Минерал. журн. – 1995. – № 6. – С. 62 – 67.

**Математичне моделювання форм міграції важких металів у ґрунтових розчинах техногенно забруднених територій** І.В. Кураєва

За спеціально створеними програмами з використанням термодинамічного аналізу і математичного моделювання розраховано рівноважні форми міграції важких металів у ґрунтових розчинах (підприємств хімічної і вугледобувної промисловостей, чорної металургії) Установлено, що важкі метали у ґрунтових розчинах досліджуваних територій мігрують переважно у вигляді вільних іонів.

**Ключові слова:** термодинамічний аналіз, моделювання, важкі метали, комплексні сполуки, міграційні форми.

**Mathematical modelling of migratory forms of heavy metals in soil solutions of polluted territories** I.V. Kuraeva

Calculation of migratory forms of heavy metals in soil solutions (the enterprises of the chemical and coal-mining industries, black metallurgy) is executed under programs with use of the thermodynamic analysis and mathematical modelling. It is established that heavy metals in soil solutions of investigated territories migrate in the form of free ions.

**Keywords:** thermodynamic analysis, modelling, heavy metals, complex compounds, migratory forms.