

*Крайнюк Е.В., канд. техн. наук, доц., УГЗУ,
Буц Ю.В., канд. геогр. наук, зав. каф., УГЗУ,
Андронов В.А., д-р техн. наук, нач. факультету, УГЗУ,
Семжив О.М., канд. техн. наук, нач. отдела, УГЗУ*

МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ХАРАКТЕРА

(представлено д-ром техн. наук Прохачем Э.Е.)

На основе содержания подвижных форм металлов, рассчитанных с помощью построения концентрационно-логарифмических диаграмм, рассмотрена их миграция в почвенной среде при техногенных авариях. Установлена необходимость предъявлять более жесткие требования к охране окружающей природной среды территорий с кислыми почвами.

Постановка проблемы. В последнее время экологическая ситуация в Украине вызывает повышенное внимание со стороны ученых. Целый ряд экологических проблем связан с возникновением пожаров и чрезвычайных ситуаций техногенного характера, часто являющихся причиной попадания тяжелых и токсичных металлов (ТМ) в почву, грунтовые воды, водоемы.

Так, например, взрыв на химическом комбинате в г. Базеле (Швейцария) послужил причиной тяжелейшей экологической катастрофы. Он привел к пожару склада, на котором находилось более 2 тыс. т сильнодействующих ядовитых веществ, растворителей, пожароопасных, ртутьсодержащих и других химических веществ. Чтобы огонь не перекинулся на хранилище с фосгеном, склад залили большим количеством воды. При этом в р. Рейн было сброшено до 30 т токсичных веществ и около 200 кг ртути. В 1990 г. в объединении «Ульбинский металлургический завод» в г. Усть-Каменогорске произошел пожар. В результате в окружающую среду было выброшено около 63 кг порошкового бериллия. Облако токсичного вещества «накрыло» до 40% территории города. Авария на Стебниковском калийном заводе (Украина) привела к выбросу 4,5 млн. м³ ядовитых солей. За 40 лет работы химзавода в г. Темиртау (Казахстан) на участке примерно в 100 км вниз по течению реки скопились 140-150 т свинца.

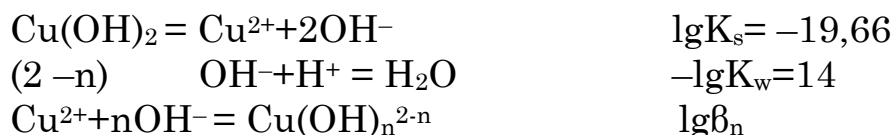
В течение 2006 года в Украине возникло 364 чрезвычайные ситуации, из которых техногенного 207 характера, 137 природного характера и 20 другого характера. Данные чрезвычайные ситуации произошли в Винницкой, Волынской, Днепропетровской областях и в г. Киеве. По данным МЧС Украины в 2006 року зарегистрировано 2 аварии, связанные с выбросом опасных химических веществ на промышленных объектах. В 2006 году зарегистрировано 9 случаев выбросов вредных веществ и превышение их ПДК в несколько раз. Один из таких случаев зарегистрирован в системе питьевого водоснабжения г. Гайсина Винницкой области, где в результате неудовлетворительного состояния сетей в питьевой воде выявлено превышение вредных веществ ПДК в водоносном горизонте, который используется в системе нецентрализованного питьевого водоснабжения. Сумма материальных убытков составляет 400 тыс. гривен. Свыше 200 тыс. гривен было выделено из резервного фонда госбюджета для ликвидации последствий разлива почти 700 г ртути в здании Национального совета по вопросам телевидения и радиовещания. Превышение допустимой концентрации паров ртути в помещениях составляло от 10 до 660 раз. Также на территории завода ОАО «Стиролбиотех» (г. Обухов Киевской области), произошел выброс токсичных веществ, что вызвало необходимость сбора почвы на месте аварии. Недостаточность информации об аккумуляции тяжелых металлов в месте аварии или же их миграции в окружающую среду делает изучение этого вопроса очень актуальным.

Анализ последних исследований и публикаций. Поступая в экосистему, токсичные элементы рано или поздно попадают в почву, очищение которой происходит намного медленнее, чем воды или воздуха. Например, для Zn период полужизни составляет 70...510, Cd – 13...110, Cu – 310...1500, Pb – 740...5900 лет. Экологическим показателем состояния загрязнения почвы служит не только валовое содержание токсичного элемента, а в первую очередь – содержание его подвижной (растворимой) формы. Установлена корреляционная зависимость возникновения различных заболеваний от содержания тех или иных токсичных веществ в почве. Кроме того, следует учитывать, что токсичность металлов в чистом виде меньше, чем в сочетании с другими химическими элементами, что объясняется их синергетическим влиянием [1]. Почва своеобразный фильтр, поглощающий и до некоторой степени обезвреживающий токсичные вещества. Оценка

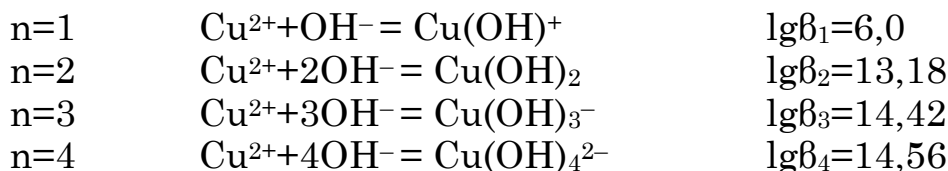
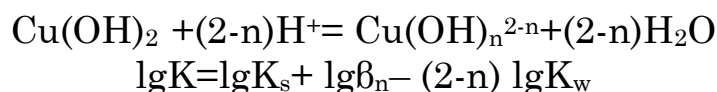
екологічної ситуації, непрямо пов'язана з питаннями забруднення ґрунту. Буферна здатність ґрунту по відношенню до промислових забруднювачів не безмежна. Таким чином, накопичуючи токсичні елементи, ґрунт стає джерелом негативного впливу на навколишнє середовище [2]. Міграційна здатність важких металів, потрапивши в ґрунтову середовище при надзвичайних ситуаціях техногенного характеру, в науковій літературі не знайшла відображення.

Постановка задачі та її рішення. Надходження ТМ в навколишнє середовище викликає на неї певну екологічну навантаження. Тому для рішення питань безпеки та обмеження можуть бути використані результати дослідження процесів міграції важких металів в залежності від рН середовища.

Важкі метали, потрапивши в ґрунт, можуть утворювати малорозчинні гідроксиди. В ґрунтовому розчині є ймовірність утворення металевими гідроксидами комплексів з різною кількістю гідроксид-іонів. Діапазон осадження гідроксидів та області переважання розчинних гідроксидами досліджені з допомогою побудови концентраційно-логіфімічних діаграм (КЛД). Розчинення гідроксида металу (на прикладі гідроксида міді) та утворення його комплексних сполучень описується трьома основними реакціями:



Суммарна реакція



Для розрахунку константи рівноваги суммарної реакції використовували логарифми добутків розчинності гідрокси-

дов и констант устойчивости комплексов металлов с гидроксид-ионами.

Равновесные концентрации металлосодержащих частиц при этом

$$\begin{aligned} \lg [\text{Cu}(\text{OH})_{n^{2-n}}] &= \lg K_s + \lg \beta_n - (2-n) \lg K_w - (2-n) \text{pH} \\ n=0 \quad \lg [\text{Cu}^{3+}] &= \lg K_s - 2 \lg K_w - 2 \text{pH} = 8,34 - 2 \text{pH} \\ n=1 \quad \lg [\text{Cu}(\text{OH})^+] &= \lg K_s + \lg \beta_1 - \lg K_w - 2 \text{pH} = 0,34 - \text{pH} \\ n=2 \quad \lg [\text{Cu}(\text{OH})_2] &= \lg K_s + \lg \beta_2 = -6,48 \\ n=3 \quad \lg [\text{Cu}(\text{OH})_3^-] &= \lg K_s + \lg \beta_3 + \lg K_w + \text{pH} = -19,24 + \text{pH} \\ n=4 \quad \lg [\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}] &= \lg K_s + \lg \beta_4 + 2 \lg K_w + 2 \text{pH} = -33,1 + 2 \text{pH} \end{aligned}$$

Таким образом, из диаграммы (рис. 1) можно четко определить области максимального осаждения гидроксидов тяжелых металлов. Условием осаждения Me^{z+} считаем достижение его концентрации в почвенном растворе порядка 10^{-5} моль/л. Следовательно, из рисунка видно, что до $\text{pH} \leq 6,8$ соединения меди находятся в растворенном виде, при более высоких значениях pH медь осаждается в виде гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а при очень больших значениях $\text{pH} > 13$ образуются гидроксокомплексы $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, но их концентрация очень незначительна, поэтому можно сделать вывод о высокой подвижности соединений меди до нейтральной среды и их фиксации при $\text{pH} \geq 6,8$. Подобные расчеты сделаны для целого ряда металлов.

В нейтральной почве большинство металлов (Al, Cr, Zn, Cu, Fe(III), Co, Ni) находятся в труднорастворимой форме (в виде гидроксидов), при этом их миграционная способность не велика, что приводит к аккумуляции элементов в почве вблизи источника загрязнения экосистемы, при этом они почти не усваиваются растениями (рис. 2). В соответствии с данным выводом благоприятная ситуация складывается для большинства районов Украины, где преобладают почвы со значениями pH близкими к нейтральному (pH=6–8). Микроэлементы не усваиваются растениями, но происходит их аккумуляция в почве.

Такую ситуацию можно назвать «условно благополучной», поскольку любое изменение кислотности (например, выпадение кислотных дождей, неорганизованное попадание промстоков) вызывает растворение гидроксидов и переход металлов в растворимые гидроксокомплексы и дальнейшее загрязнение окружающей природной среды.

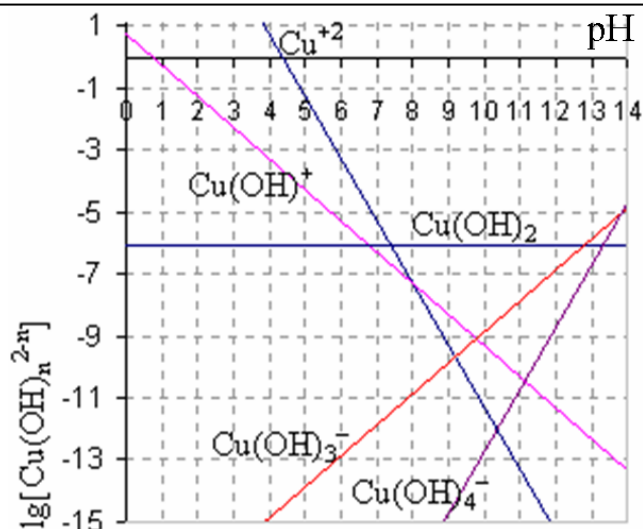


Рис. 1 – Концентрационно-логарифмическая диаграмма образования гидроксокомплексов меди

В отдельную группу следует выделить тяжелые металлы подвижные в нейтральной среде (Fe(II), Cd, Co, Mg, Mn). Среди них можно выделить наиболее опасные для окружающей среды, так опасность загрязнения почвы кадмием связана с его высокой токсичностью и подвижностью в широком диапазоне значений pH.

Кислые и щелочные почвы занимают небольшую часть Украины. В кислой среде в растворе присутствуют ионы Me^{z+} или частицы типа $[Me(OH)_{(z-1)}^+]$, в щелочной области – $[Me(OH)_n^{z-n}]$. В таких условиях все металлы, кроме Fe(II) находятся в растворимой форме. Нам представляется необходимым предъявлять более жесткие требования к использованию отходов для дорожного строительства в этих районах.

В кислой среде в растворе присутствуют ионы Me^{z+} или частицы типа $[Me(OH)_{(z-1)}^+]$, в щелочной области – $[Me(OH)_n^{z-n}]$. В таких условиях все металлы, кроме Fe(II) и Cd находятся в растворимой форме, легко мигрируют и загрязнение территории достигнет максимальных размеров.

Повышение значений pH способствует фиксации Co, Mg, Fe(II), Fe(III), Mn, Ni. В щелочной среде в растворенном виде будут находиться соединения Mg, в меньших количествах – Al, Cr, Cu.

Присутствующий в почвенном растворе аммиак, взаимодействуя с гидроксидами металлов, будет способствовать образованию аммиачных комплексов и растворению гидроксидов, особенно ин-

тенсивно этот процесс будет протекать в пределах сельскохозяйственных угодий, дачных участках, где применяются аммиачные удобрения.

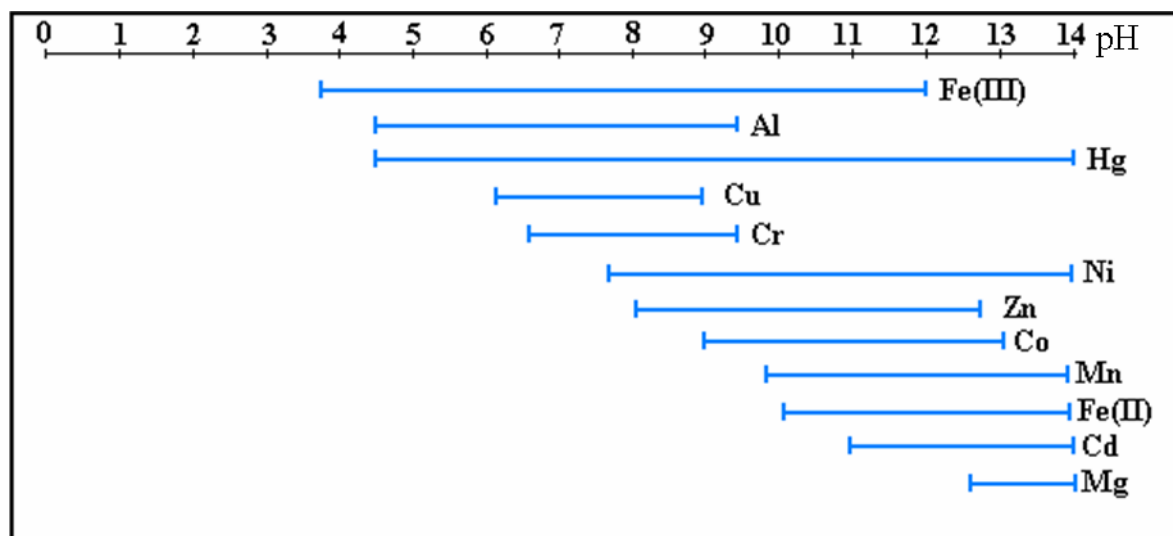


Рис. 2 – Диапазон максимального осаждения гидроксидов (рН)

Выводы. Определив кислотность грунтовой среды, можно предсказать миграционную способность или аккумуляцию соединений тяжелых металлов, и, следовательно, возможность дальнейшего распространения токсичных элементов в экосистеме, что диктуется требованиями создания безопасных условий жизнедеятельности человека в современных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крайнюк Е. В., Ольгинский А. Г. Миграционная способность тяжелых и токсичных металлов на засоленных почвах // Структура и свойства искусственных конгломератов: Междунар. сб. науч. тр. / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Рос. акад. естеств. наук. – Новосибирск, 2003. – С. 21–23.
2. Эколого-экономический анализ загрязнения почвы / Е. В. Крайнюк // Проблемы равновесия экономических систем в условиях рыночной трансформации: Материалы [II] межвуз. науч.-практ. конф., Харьков, 14 дек. 2001 г. / Нар. укр. акад.–Х., 2001. – С. 111–113.