

УДК 504.05:504.062

Ю. В. БУЦ<sup>1</sup>, канд. геогр. наук, доц., О. В. КРАЙНЮК<sup>2</sup>, канд. техн. наук, доц.,  
В. В. БАРБАШИН<sup>3</sup>, канд. техн. наук, доц., В. Г. КОБЗІН<sup>1</sup>, канд. техн. наук

<sup>1</sup>Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця.

проспект Науки, 9А, Харків, 61000

e-mail: butsyura@ukr.net

<sup>2</sup>Харківський національний автомобільно-дорожній університет.

вул. Ярослава Мудрого, 25, Харків, 61000

e-mail: alenauvarova@ukr.net

<sup>3</sup>Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова.

вул. Маршала Бажанова, 13, Харків, 61000

e-mail: barbachyn@rambler.ru

## ПІРОГЕННИЙ ВПЛИВ НА ГЕОХІМІЧНУ МІГРАЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

**Мета.** Дослідження динаміки геохімічної міграційної здатності важких металів внаслідок дії техногенного навантаження пірогенного походження. **Методи.** Аналітичні: атомно-абсорбційний аналіз, рН-метричний; діапазон осадження гідроксидів і області переважання розчинних гідроксокомплексів вивчені за допомогою побудови концентраційно-логіфімічних діаграм (КЛД). **Результати.** Проведені дослідження щодо концентрації важких металів у ґрунтах вказують на трансформацію їхніх міграційних властивостей. Відзначено 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 конкретного хімічного елементу. Аналітичні результати доводять, що за вмістом елементів-мігрантів, величин рН, ділянки згарищ, які знаходяться приблизно в однакових умовах, але пройдені низовою або верховою пожежею розрізняються досить відчутно. Важкі метали, що потрапили у довкілля, можуть утворювати важкорозчинні гідроксиди. Крім того, у ґрунтового розчині є ймовірність утворення металами гідроксокомплексів з різною кількістю гідроксид-іонів. **Висновки.** Отримані розрахунки рекомендується використовувати для прогнозування геохімічної міграції важких металів у ґрунтах після техногенних наслідків надзвичайних ситуацій пірогенного походження.

**Ключові слова:** природні пожежі, міграційна здатність хімічних елементів

Buts Yu. V.<sup>1</sup>, Krainyuk O. V.<sup>2</sup>, Barbashin V. V.<sup>3</sup>, Kobzin V. G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics

<sup>2</sup>Kharkiv National Automobile and Highway University

<sup>3</sup>O.M.Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv

### PYROGENIC INFLUENCE ON GEOCHEMISTRY MIGRATION ABILITY OF HEAVY METAL

**Purpose.** Investigation of dynamics of geochemical migration ability of heavy metals as a result of the effect of man-made loading of pyrogenic origin. **Methods.** Analytical: atomic absorption analysis, pH-metric; the range of precipitation of hydroxides and the region of predominance of soluble hydroxocomplexes have been studied by constructing concentration-logarithmic diagrams (CRLs). **Results.** 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  $\text{Fe}^{3+}$  at the pH = 4.5-14,  $\text{Cu}^{2+}$  at pH = 7-14,  $\text{Cr}^{2+}$  at pH = 7-9,  $\text{Zn}^{2+}$  at pH = 8-11,  $\text{Ni}^{2+}$  at pH = 8-14 have the lowest migration potential. Compounds  $\text{Pb}^{2+}$  at pH = 9-12,  $\text{Fe}^{2+}$  - 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. **Conclusions.** 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.

**Key words:** natural fires, migration ability of chemical elements

Буц Ю. В.<sup>1</sup>, Крайнюк Е. В.<sup>2</sup>, Барбашин В. В.<sup>3</sup>, Кобзин В. Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця

<sup>2</sup>Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова

### ПИРОГЕННОЕ ВЛИЯНИЕ НА ГЕОХИМИЧЕСКУЮ МИГРАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

**Цель.** Исследование динамики геохимической миграционной способности тяжелых металлов в результате действия техногенной нагрузки пирогенного происхождения. **Методы.** Аналитические: атомно-абсорбционный анализ, рН-метрический; диапазон осаждения гидроксидов и области преобладания растворимых гидроксокомплексов изучены с помощью построения концентрационно-логарифмических диаграмм (КЛД). **Результаты.** Проведены исследования концентрации тяжелых металлов в почвах указывают на трансформацию их миграционных свойств. Отмечено разнообразие и разносторонность поведения химических элементов в компонентах окружающей среды после поражения пожарами. В различных экологических условиях можно наблюдать широкий диапазон количественных значений геохимической миграции или аккумуляции любого конкретного химического элемента. Аналитические результаты доказывают, что по содержанию элементов-мигрантов, величин рН, участки пожарищ, которые находятся примерно в одинаковых условиях, но пройденные низовым или верховым пожаром различаются весьма ощутимо. Тяжелые металлы, попавшие в окружающую среду, могут образовывать труднорастворимые гидроксиды. Кроме того, в почвенном растворе есть вероятность образования металлами гидроксокомплексов с разным количеством гидроксид-ионов. **Выводы.** Полученные расчеты рекомендуется использовать для прогнозирования геохимической миграции тяжелых металлов в почвах после техногенных последствий чрезвычайных ситуаций пирогенного происхождения.

**Ключевые слова:** природные пожары, миграционная способность химических элементов

### Вступ

Науковим дослідження спрямованим на вивчення геохімічної міграційної здатності хімічних елементів під впливом техногенного навантаження приділяється суттєва увага у зв'язку з небезпечною дією, наприклад, важких металів (ВМ). Проте, на наш погляд, недостатньо виявлена роль пожеж, у тому числі в природних екосистемах, на динаміку поведінки важких металів у компонентах довкілля, зокрема у ґрунтах.

Однозначного пояснення причин, що впливають на поведінку мікроелементів, зокрема, ВМ, під дією техногенного навантаження, 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 динаміки кількісних показників геохімічної

міграції або акумуляції будь-якого конкретного хімічного елементу [1]. Наприклад, концентрація ртуті у ґрунті після низової пожежі складає від +27,3% до 64,3%. Розбіжність – майже у 2,36 рази [2].

Як показують багаторічні дослідження, горіння лісів супроводжується, з одного боку, залученням в повітряну емісію групи важких металів і штучних радіонуклідів, з іншого боку, пасивним накопиченням в згарищах ряду металів [3]. На поведінку хімічних елементів впливають: їх геохімічні характеристики, особливості розподілу в лісових горючих матеріалах, тип пожежі, погодні умови та інші фактори [4].

Розміри згарищ нерідко досягають десятків тисяч га. Наслідком лісової пожежі є зміна геохімічних характеристик ґрунтів не тільки на вигорілих площах, але і на прилеглих до них територіях. Однак в деяких випадках атмосферне перенесення

окремих елементів може складати тисячі кілометрів.

Зміна геохімічного фону вигорілих ґрунтів не може не позначитися на рослинному покриві. Тому вивчення хімічного складу рослин на згарищі має велике значення з екологічної точки зору, оскільки серед них можуть бути вживані у їжу гриби, ягоди і лікарські види трав.

Окремі ланки трофічних ланцюгів, у тому числі рослини і ґрунти, активно беруть участь в стабілізації екосистем, виступаючи як в ролі геохімічних бар'єрів, так і в якості природних депо хімічних елементів. При цьому, наприклад, Cd, Pb, Hg не входять до числа необхідних елементів для рослин, однак активно, але часто з різною інтенсивністю поглинаються їх кореневою та надземною системами. Незважаючи на активний вплив людини на природу, хімічний склад рослин в основному визначається середовищем їхнього життя [5].

У результаті пожежі будь-якого типу (верховій чи низовій) підвищується зольність ґрунтів, що призводить до зниження кислотності (підвищення показника pH). Оскільки тепловий градієнт низової пожежі не викликає кардинальних змін мінеральної частини і утворення золи відбувається за рахунок згорання рослинних компонентів, зниження кислотності у даному випадку є незначним. pH ґрунтів фонові і горілої поверхні склала 5,5 і 5,8 відповідно [4]. Зі зміною фізико-хімічних показників ґрунтового покриву пов'язана і різна поведінка окремих хімічних елементів.

У дослідженнях Журкова И.С., Щербова Б.Л. порівняно вміст у ґрунтовому покриві фонових і вигорілих площ [3]. Результати порівняння виявили дві групи елементів, що розрізняються характером поведінки при пожежі: мігранти (Hg, Cd, Pb, Mn, Zn і <sup>137</sup>Cs) і пасивні акумулянти, що накопичуються у ґрунтах згарищ (Al, Fe, Na, Cr, V, Mg, Ba). Показники pH, зольності і щільності ґрунтів після пожежі підвищилися. Виведен тенденція: чим нижче температура кипіння елемента, тим вище ймовірність його міграції у складі димового шлейфу; і чим вище температура кипіння елемента, тим вище ймовірність пасивного його накопичення у вигорілій площі згарища [6].

Переважає маса залучених у атмосферну емісію ВМ (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-таки пасивно акумулюються у літогенній основі згарищ або прилеглих до них землях, то тут слід визнати роль крупніших пилових частинок [7].

До групи активних повітряних мігрантів входять Hg, Cd, Pb, As, Sb, Se, Mn, Zn, U, <sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, <sup>239,240</sup>Pu, до групи пасивних - Cr, Ni, Co, V, Th, Mg, K, Na, Ca, Al і деякі інші. Це спричиняє зміни хімічного складу ґрунтового-рослинного покриву не лишена вигорілих землях, але і на прилеглих до них [8].

Регулярне вигорання призводить до значного зміщення реакції середовища у лужну область (pH= 6,8-7,1) а також підвищення вмісту катіонів Ca, Mg, K, Na у поверхневих горизонтах пірогенних ґрунтів [5]. Виявлено внутрішньо-ґрунтову міграцію зольних елементів вниз по схилу. Ґрунти акумулятивної частини ландшафту концентрують зольних елементів у 1,2-2,3 рази вище ніж вміст цих хімічних елементів у ґрунтах схилів і вододілів [5].

Аналіз постпірогенного ґрунтового покриву підтверджує, що вогнем порушена, головним чином, його верхні горизонти. При низових пожежах відбувається інтенсивніша втрата органічних речовин, ніж при верхових. Однак, при верхових пожежах збільшується ймовірність водної ерозії ґрунтового покриву [9].

У ґрунтах лісових згарищ, відбуваються втрати органічних речовин у верхніх горизонтах ґрунту до глибини 20-30 см, що пов'язано з безпосередніми руйнуванням їх під впливом високих температур (згорання гумусу) [10]. У рослинному угрупованні після лісової пожежі відбувається збільшення чисельності рудеральних видів рослин, внаслідок надмірного освітлення і появи вільних ніш у фітоценозі.

Звичайно, на динаміку міграційної здатності хімічних елементів впливає тип пожежі, її інтенсивність. Чим вище потужність вогню, тим вище кількісна оцінка повітряної міграції хімічних елементів. Цілком очевидно, що існують також інші чинники, які визначають поведінку ВМ при пожежах в екосистемах [11].

Отримані аналітичні результати досліджень 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 [12].

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 динамічності геохімічної міграції з переконливістю свідчать про те, що окрім типу пожежі, як чинника міграції хімічних елементів зі згарищ суттєву 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 міграційної здатності 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 [13].

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 прошарках, 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 динамічну поведінку хімічних елементів при пожежах у екосистемах [14].

У безвітряну погоду, під час поширення пожежі у екосистемі, хімічні елементи, що утримуються вогняним конвекційним потоком, мігрують майже вертикально у вищі атмосферні шари і в міру його охолодження осідають на території 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 земель. 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 у межах уражених вогнем земель.

Немає сумніву у тому, що горіння та трансформація степової повсті, лісової підстилки, 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, Алексєнко І.В. [2] розглядає їх поведінку в залежності від температур їх кипіння і випарову-

вання. 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 и 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 бути знаходження його у мінеральній частині лісової підстилки і виражений тісний зв'язок із залізом. Не відповідає даним 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 динамічна 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 [14].

Метою є дослідження динаміки геохімічної міграційної здатності важких металів внаслідок дії техногенного навантаження пірогенного походження.

Метою є дослідження динаміки геохімічної міграційної здатності важких металів внаслідок дії техногенного навантаження пірогенного походження.

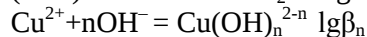
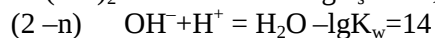
### Результати та їх аналіз

Під час пожеж першочерговому впливу високої температури піддаються верхні кілька сантиметрів ґрунту, тому найбільш кардинальні зміни відбуваються у підстилки 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 CO<sub>2</sub>) і випаровується. Під час інтенсивних пожеж відбувається знищення органічної речовини надґрунтових горизонтів і верхньої частини гумусового горизонту, а також утворення великої кількості карбонатних сполук лужних і лужноземельних елементів, що викликає збільшення реакції рН. Зміна кислотності ґрунтів після пожежі може бути дуже істотною, зафіксовані випадки від рН=5,7...5,9 до пожежі і до рН=8,7 після проходження низової пожежі. Через два місяці після пожежі, рН поверхневого горизонту дорівнює 8,0, і лише 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 золою [15].

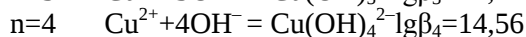
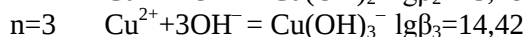
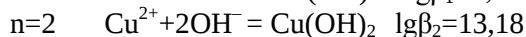
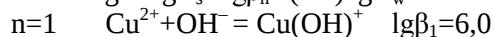
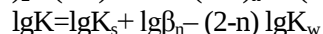
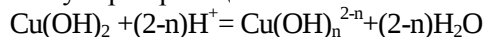
Розглянемо докладніше умови утворення рухомих форм важких металів у ґрунті, що дозволить зробити висновок про їх

міграцію або акумуляцію у геохімічному середовищі.

Важкі метали, що потрапили у доквілля, можуть утворювати важкорозчинні гідроксиди. Крім того, у ґрунтового розчині є ймовірність утворення металами гідроксокомплексів з різною кількістю гідроксид-іонів [1]. Діапазон осадження гідроксидів і області переважання розчинних гідроксокомплексів вивчені за допомогою побудови концентраційно-логіфімічних діаграм (КЛД). Розчинення гідроксиду металу (на прикладі утворення гідроксиду купруму) і утворення його комплексних сполук описується трьома основними реакціями:

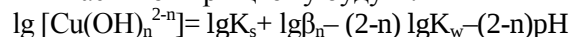


Сумарна реакція:



Для розрахунку константи рівноваги сумарної реакції використовувалися логарифми добутоків розчинності гідроксидів і констант стійкості комплексів металів з гідроксид-іонами (табл. 1).

Рівноважні концентрації металвмісних частинок при цьому будуть:



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

Таким чином, з наведених залежностей (рис. 1) можна чітко визначити області максимального осадження гідроксидів ме-

талів (рис. 2).

Умовою осадження  $\text{Me}^{z+}$  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 стані, при більш високих значеннях  $\text{pH}$  купрум осідає у вигляді гідроксиду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , а при дуже великих значеннях  $\text{pH} > 13$  утворюються гідросокомплекс

Таблиця 1

Логарифми констант стійкості комплексів з гідроксид іонами

| Катіон           | $K_s$  | $\lg \beta_1$ | $\lg \beta_2$ | $\lg \beta_3$ | $\lg \beta_4$ |
|------------------|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Al}^{3+}$ | -32    | 9,0           | 18,7          | 27            | 33            |
| $\text{Cd}^{2+}$ | -13,7  | 6,08          | 8,70          | 8,38          | 8,42          |
| $\text{Co}^{2+}$ | -14,7  | 4,4           | 9,2           | 10,5          |               |
| $\text{Cr}^{3+}$ | -30,18 | 10,1          | 17,8          | 24            | 29,9          |
| $\text{Cu}^{2+}$ | -19,66 | 6,0           | 13,18         | 14,42         | 14,56         |
| $\text{Fe}^{2+}$ | -15,0  | 5,56          | 9,77          | 9,67          | 8,56          |
| $\text{Fe}^{3+}$ | -37,42 | 11,87         | 21,17         | 30,67         | —             |
| $\text{Mg}^{2+}$ | -9,2   | 2,60          | 16,3          | —             | —             |
| $\text{Mn}^{2+}$ | -12,7  | 3,90          | 5,8           | 8,3           | 7,7           |
| $\text{Ni}^{2+}$ | -18,06 | 4,97          | 8,55          | 11,33         | 12            |
| $\text{Zn}^{2+}$ | -17    | 6,31          | 11,19         | 14,31         | 17,70         |
| $\text{Hg}^{2+}$ | -25,44 | 10,59         | 21,82         | 20,89         | 10,67         |
| $\text{Pb}^{2+}$ | -14,9  | 6,29          | 10,87         | 13,39         | —             |

$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ , 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. 1-6).

Розраховані за допомогою концентраційно-логіфімічних діаграм (КЛД) інтервали осадження гідроксидів добре узгоджуються з експериментальними даними Ю.Ю. Лур'є.

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 незначна, що призводить до накопичення хімічних елементів у ґрунті (рис. 2). У таких умовах важкі метали не вимиваються з ґрунту, не засвоюються рослинами, відбувається їх акумуляція у ґрунті.

Якщо відбувається значна зміна  $\text{pH}$ , поведінка сполук купруму зміниться кардинальним чином. При  $\text{pH} = 5,7$  до пожежі концентрація  $[\text{Cu}^{+2}] = 0,01$  моль/л, при  $\text{pH} = 8,7$  після пожежі весь купрум у нероз-

чинній формі буде накопичуватися у ґрунті (рис. 1).

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

Зовсім інакше ведуть себе іони феруму (III). У сильно кислому середовищі вони присутні у вигляді  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , вже при  $\text{pH} > 5$  утворюється нерозчинний гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Тобто при збільшенні  $\text{pH}$  після пожежі ферум (III) завжди буде накопичуватися у ґрунті (рис. 3).

Сполуки цинку ведуть себе у різному середовищі наступним чином (рис. 4): у кислому та нейтральному середовищі присутні іони  $\text{Zn}^{2+}$ , при  $\text{pH} = 8-11,5$  утворюється нерозчинний гідроксид  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  і у сильно лужному середовищі цинк знову стає рухомим у вигляді гідросокомплексів  $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2-}$ .

Тобто, при кислотності до пожежі  $\text{pH} = 5,7 \dots 5,9$  концентрація рухливого цинку може бути до  $\lg [\text{Zn}^{2+}] = -1$ , тобто до 0,1

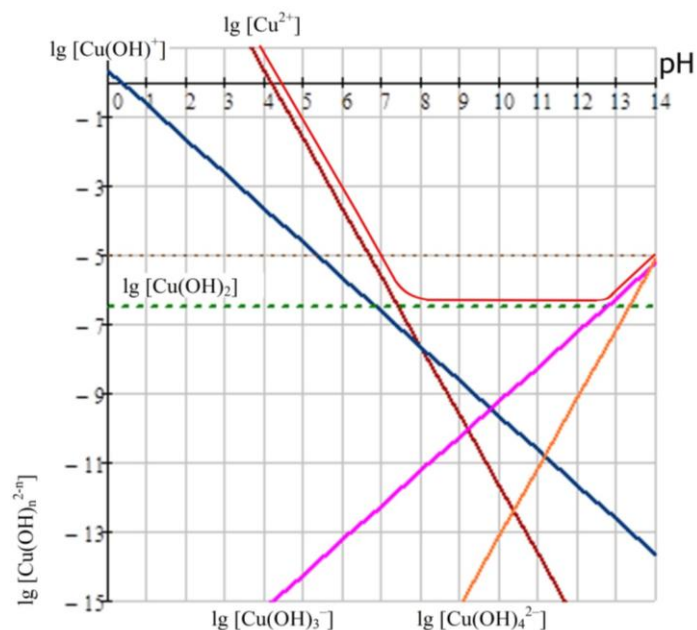


Рис. 1 – Утворення гідроксокомплексів купруму

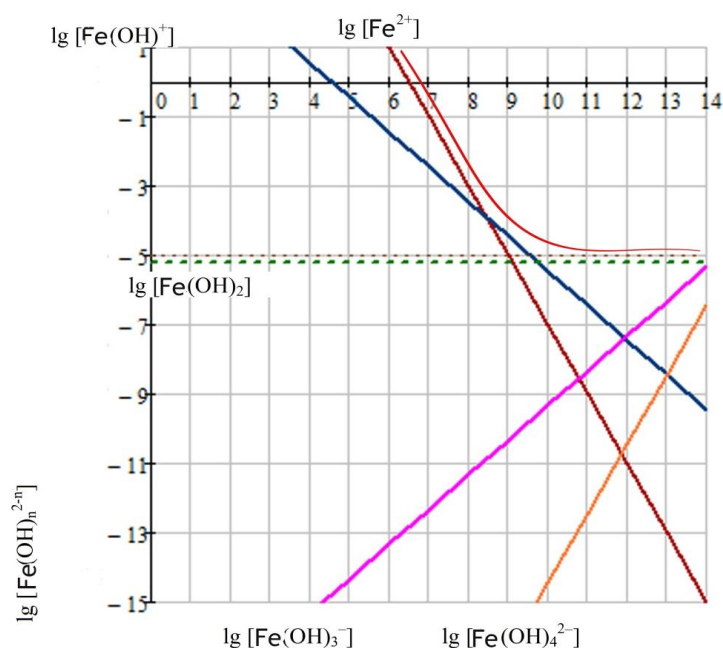


Рис. 2 – Утворення гідроксокомплексів феруму (II)

моль/л, а при  $pH=8,7$  після пожежі  $lg[Zn^{2+}]=-4$ , тобто рухомої форми у ґрунтового середовищі буде лише 0,0001 моль/л, тобто цинк переходить у нерозчинні форми і буде накопичуватися.

Для сполук нікелю спостерігаємо наступну залежність (рис. 5): у кислому та нейтральному середовищі переважають рухомі форми сполук нікелю, однак при зміні  $pH$ , наприклад, всього від 5,5 до 6,0 кількість рухомих форм нікелю зменшується у 10 разів з  $lg[Ni^{2+}]=-1$  до  $lg[Ni^{2+}]=-2$ , тобто

концентрація іонів  $Cu^{2+}$  змінюється з 0,1 моль/л до 0,01 моль/л при збільшенні  $pH$  з 5,5 до 6,0. При  $pH>8$  сполуки нікелю будуть знаходитися у нерозчинній формі.

Свинець при  $pH<9$  перебуває у рухомій формі, лише у лужному та сильно лужному середовищі можуть переважати нерозчинні комплекси та гідроксид (рис. 6). При збільшенні  $pH$  концентрація рухомих форм свинцю різко зменшується.

Сполуки хрому (III) будуть поводити

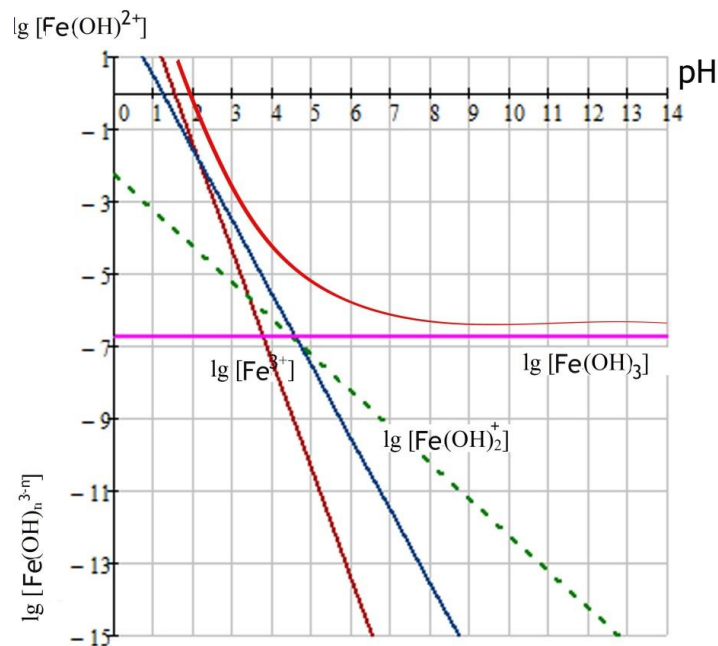


Рис. 3 – Утворення гідросокомплексів феруму (III)

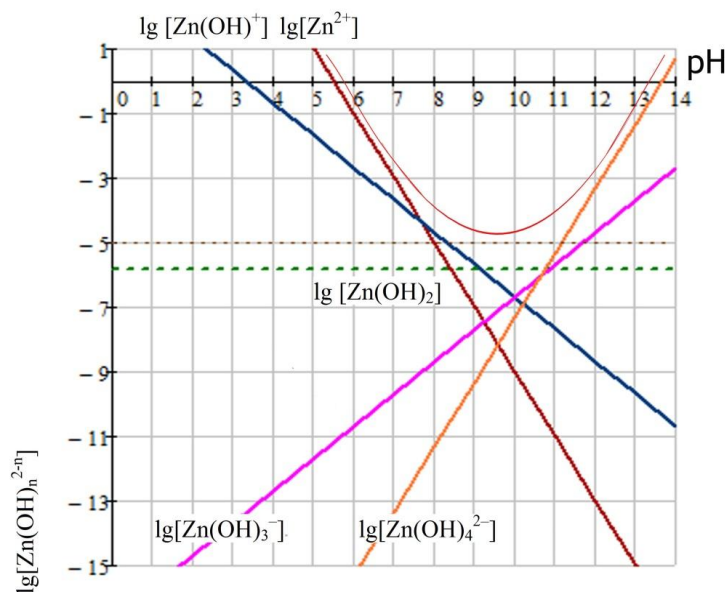


Рис. 4 – Утворення гідросокомплексів цинку

себе наступним чином (рис. 7): у кислому середовищі переважають розчинні, тобто рухомі форми  $\text{Cr}^{3+}$ , але їх концентрація при збільшенні pH різко зменшується. Наприклад, якщо при  $\text{pH}=5$ , концентрація рухомих форм хрому може становити 0,01 моль/л, при  $\text{pH}=5,7$  вже 0,001 моль/л. Тобто при дії пожежі хром буде накопичуватися у ґрунтах. У нейтральному середовищі хром утворює нерозчинний гідроксид, у лужному середовищі при  $\text{pH}=8,5\ldots 9$  починають утворюватися розчинні гідросокомплекси  $\text{Cr}(\text{OH})_4$ .

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

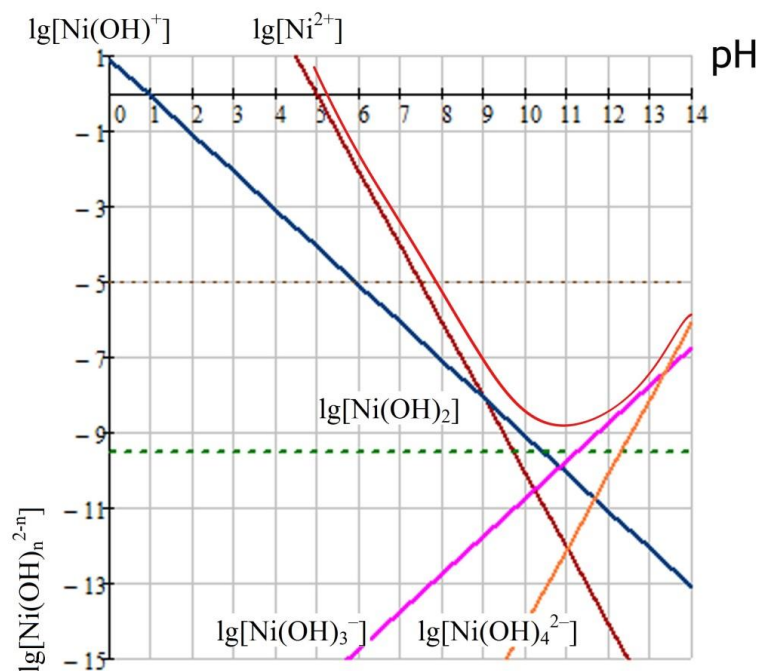


Рис. 5 – Утворення гідроксокомплексів нікелю

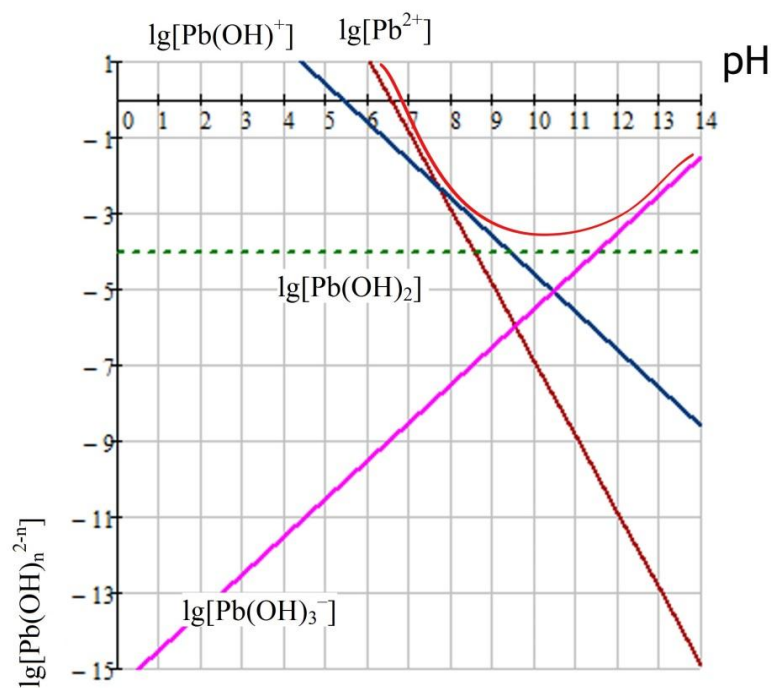


Рис. 6 – Утворення гідроксокомплексів свинцю

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

аккумуляції 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.

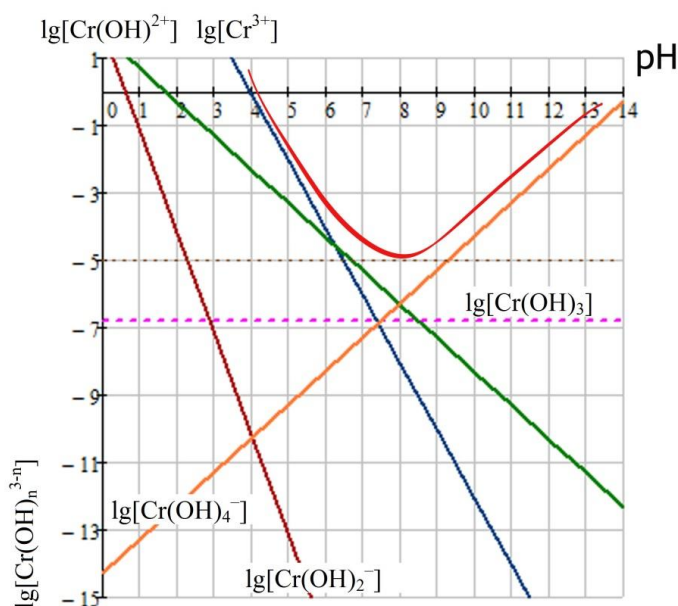


Рис. 7 – Утворення гідроксокомплексів хрому

### Висновки

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

Важкі метали, що потрапили у довкілля, можуть утворювати важкорозчинні гідроксиди. Крім того, у ґрунтового розчині є ймовірність утворення металами гідроксокомплексів з різною кількістю гідрок-

сид-іонів. Діапазон осадження гідроксидів і області переважання розчинних гідроксокомплексів вивчені за допомогою побудови концентраційно-логарифмічних діаграм (КЛД).

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

### Література

1. Буц Ю.В., Крайнюк О.В. Геохімічна трансформація міграційних властивостей важких металів під впливом техногенного навантаження пірогенного походження. *Екологічна безпека*. 2017. №2(24). С. 95–100.
2. Алексеенко И.В., Гамова Н.С. Влияние лесных пожаров на свойства почв таёжных ландшафтов хребта Хамар-Дабан. *Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии* (в двух томах). Барнаул. 2015. Т. 1. С. 171-174.
3. Журкова И.С., Щербов Б.Л. Миграция химических элементов при лесном низовом пожаре (Алтайский край). *Известия Иркутского государственного университета. Серия: Науки о Земле*, 2016. Т.16. С. 30-41.
4. Щербов Б. Л., Лазарева Е. В., Журкова И. С. Лесные пожары и их последствия. Новосибирск : ГЕО, 2015. 154 с.
5. Брянин С.В. Миграция и аккумуляция зольных элементов в лесных ландшафтах под влиянием периодических пожаров на Амуро-Зейской равнине // *Фундаментальные исследования*. 2014. №8. С. 859-863.
6. Мартынюк Т.А., Половинкина Т.С., Деменкова Л.Г. Постпирогенные изменения лесного почвенного покрова. *Инновационные технологии: сборник трудов VIII Международной научно-практической конференции*. Юргинский технологический институт. Юрга. 2017. С. 235-238.
7. Тарасов П.А., Гайдукова А.Ф., Иванов В.А. Послепожарные изменения гидротермических параметров почв балгазынского бора и проблема его восстановления. *Хвойные бореальной зоны*. 2013. Т. XXXI. № 5-6. С. 15-21.
8. Журкова И.С. Влияние низового пожара на перераспределение химических элементов. *Геология и*

- минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. №3. С. 11-13.
- 9 Щербов Б.Л., Журкова И.С. Лесные пожары - важный фактор рассеяния и концентрирования химических элементов в ландшафтах Сибири. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири*. 2014. №3. С. 37-40.
10. Щербов Б.Л. Поведение тяжелых металлов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах // Тяжелые металлы в окружающей среде: материалы II Международной школы молодых ученых. Новосибирский государственный аграрный университет. 2017. С. 183-199.
11. Горбунова Ю. С., Девятова Т. А., Григорьевская А. Я. Влияние пожаров на почвенный и растительный покров лесов центра русской равнины. *Вестник ВГУ, Серия: химия. биология. фармацевтика*, 2014, № 4. с. 52-56.
12. Buts Yu. Methodology for studying of influence of fire factor on geosystems // *Securitologia : Zeszyty Naukowe European association for security*. 2013, № 1(17). – P.13-17
13. Буц Ю.В., Некос А.Н. Проблема дослідження впливу пірогенних процесів на компоненти геосистем // Збереження та відтворення біорізноманіття природно-заповідних територій : Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції присвяченої 15-річчю створення Національного природного парку «Сколівські Бескиди». – Львів: ЗУКЦ, 2014. – С. 21-25.
14. Буц Ю.В., Крайнюк О.В. Геохімічні трансформації ґрунтового покриву внаслідок впливу пірогенного чинника. Екологічні дослідження лісових біогеоценозів степової зони України: матер. міжнародної наук. конф. (ДНУ ім. О. Гончара 25-27 жовтня). – Дніпро: Ліра, 2016. С. 14–15.
15. Буц Ю.В., Крайнюк О.В. Оптимізація процесів постпірогенної релаксії у різних типах ПТК після ландшафтних пожеж. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Екологія*. 2016. Вип. 15. С. 75-80

### References

1. Buts, Yu.V., Kraynyuk, O.V. (2017) Geohimichna transformatsiya migratsiy nih vlastivostey vazhkih metaliv pid vplivom tehnogennogo navantazhennya pirogennogo pohodzhennya [Geochemical transformation of migration properties of heavy metals under the influence of technogenic loading of pyrogenic origin]. *Ekologichna bezpeka*. 2(24). 95–100. [In Ukrainian]
2. Alekseenko, I.V. Gamova, N.S. (2015) Vliyanie lesnyh pozharov na svoystva pochv tayozhnyh landshaftov hrebta Hamar-Daban [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. [In Russian].
3. Zhurkova, I.S., Scherbov, B.L. ZHurkova, I.S., SHCHerbov, B.L. (2016) Migratsiya himicheskikh ehlementov pri lesnom nizovom pozhare (Altajskij kraj) [Migration of chemical elements in forest grassland fires (Altai Territory)]. *Proceedings of the Irkutsk State University. Series: Earth Sciences*. 16. 30-41. [In Russian].
4. SHCHerbov, B. L., Lazareva, E. V., ZHurkova, I. S. (2015) Lesnye pozhary i ih posledstviya [Forest fires and their consequences]. Novosibirsk: GEO. 154. [In Russian].
5. Bryanin, S.V. (2014) Bryanin Migratsiya i akumulatsiya zol'nyh ehlementov v lesnyh landshaftah pod vliyaniem periodicheskikh pozharov na Amuro-Zejskoj ravnine [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. [In Russian].
6. Scherbov, B.L., Zhurkova, I.S. (2014) Lesnye pozhary - vazhnyj faktor rasseyaniya i koncentrirovaniya himicheskikh ehlementov v landshaftah Sibiri [Forest fires - an important factor in the scattering and concentration of chemical elements in the landscapes of Siberia]. *Geology and mineral resources of Siberia*. 3. 37-40. [In Russian].
7. Scherbov, B.L. (2017) Povedenie tyazhelyh metallov i iskusstvennyh radionuklidov pri lesnyh pozharah [Behavior of heavy metals and artificial radionuclides in forest fires]. *Heavy metals in the environment: materials of the II International School of Young Scientists*. Novosibirsk State Agrarian University. 183-199. [In Russian].
8. Tarasov, P.A., Gajdukova, A.F., Ivanov, V.A. (2013) Poslepozharne izmeneniya gidrotermicheskikh parametrov pochv balgazynskogo bora i problema ego vosstanovleniya [Post-fire changes in the hydrothermal parameters of the soils of the Balgashin boron and the problem of its restoration]. *Coniferous boreal zone*. 31(5-6). 15-21. [In Russian].
9. Martynyuk, T.A., Polovinkina, T.S., Demenkova, L.G. (2017) Postpirogennye izmeneniya lesnogo pochvennogo pokrova [Post-pyrogenic changes in forest cover]. *Innovative Technologists: a collection of works of the VIII International Scientific and Practical Conference*. Yurginskiy Technological Institute. 235-238. [In Russian].

10. Gorbunova, Yu. S., Devyatova, T. A., Grigorevskaya, A. Ya. (2014) Vliyanie pozharov na pochvennyiy i rastite-lnyiy pokrov lesov tsentra russkoy ravniny [Influence of fires on the soil and vegetation cover of forests of the center of the Russian plain]. *Vestnik VSU, Serie: Chemistry. biology. pharmacy*. 4. 52-56. [In Russian].
11. Zhurkova, I.S. (2014) Vliyanie nizovogo pozhara na pereraspredelenie himicheskikh elementov [Influence of grass fire on the redistribution of chemical elements]. *Geology and mineral resources of Siberia*. 3. 11-13. [In Russian].
12. Buts, Yu. (2013). Methodology for studying of influence of fire factor on geosystems. *Securitologia : Zeszyty Naukowe European association for security*. 1(17). 13-17. [In English].
13. Buts, Yu.V., Nekos, A.N. (2014) Problema doslidzhennya vplivu pirogennih protsesiv na komponenti geosi-stem [The problem of the study of the influence of pyrogenic processes on components of geosystems]. *Preservation and reproduction of biodiversity of protected areas: Materials of the IX International Scientific and Practical Conference*. 21-25. [In Ukrainian]
14. Buts, Yu.V., Kraynyuk, O.V. (2016) Geohimichni transformatsiyi gruntovogo pokrivu vnaslidok vplivu piro-gennogo chinnika. *Ecological researches of forest biogeocoenoses of the steppe zone of Ukraine: materials of the international scientific conference*. 14–15. [In Ukrainian]
15. Buts, Yu.V., Kraynyuk, O.V. (2016) Optimizatsiya protsesiv postpirogennoyi relaksiyi u riznih tipah ptk pislya landshaftnih pozhezh [Geochemical transformations of the soil due to the influence of the pyrogenic factor]. *Visnyk of VN Karazin Kharkiv National University Series Ecology*, 15. 75-80 [In Ukrainian]/

Надійшла до редколегії 05.04.2018