

SMAGO METĀLU IZPLATĪŠANĀS GRUNTĪ HEAVY METAL DISTRIBUTION IN SOIL

Autors: **Inese Cimermane**, e-pasts: inese.cimermane@inbox.lv, +371 29239785
Zinātniskā darba vadītājs: **Gotfrīds Noviks, Dr.habil.Geol. Prof.**,
Rēzeknes Tehnoloģiju Akadēmijas Inženieru fakultāte, Atbrīvošanas aleja 115, Rēzekne

Abstract: *In this research was explored the distribution of heavy metals in soil. The information was gathered to find the main regularities between soil and metals. These regularities are important to understand due to the fact that the metal toxicity may cause negative influence on the ecosystems. This problem is especially relevant nowadays, when transport, agriculture and industrialization is developing every day.*

Key words: *distribution, heavy metals, soil properties*

Ievads

Cilvēku darbības rezultātā gruntī nonāk piesārņojums, kurš satur arī smagos metālus. Nonākot gruntī tie iesaistās reakcijās ar grunts sastāvdaļām, ietekmējot smago metālu šķīšanas spēju, mobilitāti un kopējo daudzumu apkārtējā vidē.

Kopumā grunts var saturēt lielu daudzumu smago metālu, dažādas koncentrācijās, ņemot vērā apkārtējās vides ģeoloģiskos un antropogēnos apstākļus. Šie smagie metāli ir hroms, mangāns, cinks, varš, svins, dzelzs, niķelis, kadmījs, dzīvsudrabs un citi.

Smago metālu palielināta koncentrācija ietekmē procesus augsnē. Niķelis un varš piesārņotās augsnēs var izraisīt katjonu deficītu, jo tie tiek aizvietoti ar smagajiem metāliem. Smagie metāli nomāc mikroorganismu darbību, kas izjauc barības elementu dabisko apriti. Tiem ir toksiska ietekme uz augu mikorizu un saknēm, kas ietekmē barības vielu uzņemšanu. [4; 209]

Materiāli un metodes

Darbā apkopotī zinātnisko pētījumu dati par hroma, niķeļa, cinka, dzīvsudraba, kadmija, svina un vara metālu izplatīšanos gruntīs. Tika veikta zinātniskās literatūras izpēte un izanalizētas vispārējās likumsakarības. Izmantotas vispārteorētiskās un sintēzes metodes. Vispārteorētiskās analīzes metode dod iespēju analizēt zinātnisko literatūru, par doto problēmu. Ar sintēzes metodes palīdzību tika atsevišķi pētāmās problēmas elementi tika apvienoti vienā darbā, lai pētītu kopējās smago metālu izplatīšanās kopsakarības.

Rezultāti un to izvērtējums

Reakcijas starp smagajiem metāliem un grunti

Ķīmiskā mijiedarbība starp piesārņojošo vielu un grunti ir atkarīga no metāla fāzes (cieta, šķīdta vai gāzveida), piesārņojošo vielu sastāva, grunts mineraloģijas, pH un organisko vielu daudzuma gruntī.

Galvenās reakcijas, kuras notiek starp piesārņojošo vielu, grunti un ūdeni grunts porās ir:

- ◇ Sorbcija;
- ◇ Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas;
- ◇ Hidrolīze;
- ◇ Bioloģiskā noārdīšanās;
- ◇ Nogulsnešanās;
- ◇ Kompleksus veidojošās reakcijas.

1. Sorbcija - procesus var iedalīt ķīmiskajā sorbcijā un fizikālajā sorbcijā. Fizikālā adsorbcija norisinās, kad piesārņojošā viela grunts šķīdumā savienojas ar grunts virsmu dēļ grunts daļiņu lādiņa. Ķīmiskā adsorbcija ir saistīta ar specifisko adsorbciju, kura galvenokārt notiek caur kovalentajām saitēm.

<http://dx.doi.org/10.17770/het2016.20.3519>

Minerālu virsmas spēja pievilkt vai atgrūst ķīmiskās vielas var uzskatīt par to aktīvo spēju, kuru definē ar ģeometrisko atomu izvietojumu uz virsmas, un līdz ar to paša minerāla ķīmisko sastāvu.

2. Oksidēšanās-reducēšanās reakcijas gruntī. Reducēšanās reakcijas ietekmē laistīšana ar ķīmiskajām vielām un māla minerālu virsmas īpašības. Mehānismi, kuri ir iesaistīti var ietvert humusa materiālus un mikroorganismus.

Dzelzs oksidācijas pakāpe ietekmē māla daudzuma palielināšanos un māla ūdens ietilpības kapacitāti. Kad dzelzs tiek reducēts, tā īpatnējā virsma var būt zemāka un šis process var sekmēt nemainīgo Cu un Zn koncentrācijas pieaugumu.

Reducēšanās vide, uz minerālu virsmas, var ietekmēt metālus un to ķīmisko uzvedību. Piemēram, reducētais māls var reaģēt ar Cr(VI), reducējot to uz Cr(III), kurš var izgulsnēties kā oksīds. Šādā veidā hroms var kļūt mazāk toksisks un mazāk mobil. Tomēr jona izmēri, valences pakāpe un tā pieejamība arī ir svarīgi šajā procesā.

Daudzi organiskie savienojumi var pievienot vai atdot elektronus, izraisot funkcionālo grupu izmaiņas. Tas ir svarīgi no vides viedokļa, jo oksidētajām un reducētajām organiskajām vielām ir savādākas toksiskās īpašības. Kaut gan oksidācijas reakcijas var norisināties abiotiski, reducēšanās reakcijas parasti ir notiek ar mikrobioloģiskajiem komponentiem.

3. Nogulsnēšanās. Neorganiskās vielas var atrasties dažādās formās un to stabilitāti nosaka dažādi vides aspekti: pH, Eh un citu neorganisko un organisko vielu klātbūtne. Līdz ar vides stāvokļa izmaiņām, arī mainās vielu nogulsnēšanās. Vides stāvokli var mainīt, lai veicinātu nogulsnēšanās procesu nemobilajām fāzēm, piemēram, hidroksīdiem.

4. Kompleksus veidojošās reakcijas. Kompleksi veidojas, kad metāla katjoni reaģē ar anjoniem, kuri funkcionē kā ligandi. Metālu joniem ir spēja apvienoties ar pārejas metāliem un sārmezņu metāliem. Neorganiskie ligandi ir spējīgi veidot kompleksus ar metālu joniem, tai skaitā hidroksīdiem, hlorīdiem, sulfātiem un cianīdiem. Kompleksi, kuri veidojas starp neorganiskajiem ligandiem un metālu joniem parasti ir vājāki nekā tiek, kuri veidojas ar organiskajiem ligandiem. Organiskie ligandi - aminoskābes un fenoli.

Kompleksi veidojas, kad metāliskā elementa katjons savienojas ar diviem vai vairāk neorganiskajām vai organiskajām grupām, veidojot kovalentās saites.

5. Hidrolīze. Tā ir ķīmiska transformācija, kurā organiskā viela reaģē ar ūdeni, veidojot jaunu kovalentu savienojumu ar hidroksilgrupu OH⁻. Funkcionālās grupas, kuras ir uzņēmīgas pret hidrolīzi - amīdi, epoksīdi, alifātiskie un aromātiskie esteri, alkil un arilhalīdu halogenīdi, nitrili, organiskie fosfora esteri. Funkcionālās grupas, kuras ir rezistentas pret hidrolīzi - ēteri, ketoni, pesticīdi, bifenili, fenoli.

Daudzos gadījumos hidrolīzes reakcijas katalizējas bāziskā vai skābā stāvoklī. Šajā gadījumā hidrolīze kļūst atkarīga no pH.

6. Bioloģiskās degradācijas procesi. Smago metālu toksisko īpašību iedarbība uz mikroorganiskie ir atkarīga no organisma spējas piesaistīt metālu proteīnos vai nukleīdskābēs. Dzīvsudrabs un varš viegli piesaista sulfidrilu grupas, savukārt hroms un cinks veido kompleksus ar hidroksil, fosfātu un aminoskābju grupām. [8]

Smago metālu izplatīšanos ietekmējošie faktori

Gruntij ir spēja samazināt smago metālu mobilitātes spēju. Svarīgākie faktori, kuri ietekmē smago metālu izplatīšanos:

- ✓ Māla minerāli;
- ✓ Organisko vielu daudzums;
- ✓ pH. [1]

Nonākot gruntī smagie metāli iekļaujas vertikālajā pārvietošanas procesā. Svarīgākais šajā procesā ir mehāniskā smago metālu daļiņu pārnese vertikālajos slāņos, kā arī brīvo jonu vai to kompleksu pārvietošanās ar organiskajām vielām difūzijas ceļā, konvektīvā pārnese ar ūdens

plūsmām un izplatīšanās pa augu sakņu sistēmām. Vidējās Cd, Cr, Cu un Ni koncentrācijas vertikālā virzienā uz grunts dziļākajiem slāņiem samazinās, taču Pb un Zn palielinās. Kultivētās gruntīs smagie metāli izplatās vienmērīgi, jo grunts virsējie slāņi ir sajaukti kultivācijas procesā, taču zemākajos slāņos metāli pārvietojas haotiskāk un to ietekmē iepriekš minētie parametri. Smagajiem metāliem ir noteikta mobilitātes spēja: Cd>Cu>Pb>Zn (skat.1.tabulu). Tas nozīmē, ka Cd pārvietojas gruntī visātrāk, bet Zn vislēnāk. [11]

1.tabula.

Elementu mobilitātes pakāpes [10]

Kustīguma pakāpe	Elementi
Ļoti mobili	S, Cl, B, Br
Mobili	Ca, Na, Mg, Sr, Ra, F
Mazkustīgi	K, Ba, Rb, Li, Be, Cs, Te, Si, P, Sn, Ge
Mobili un mazkustīgi skābā vidē	Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, Ag
Inertie	U, V, Mo, Se, Ra
Mazkustīgie jebkurā vidē	Al, Ti, Zr, Cr, Nb, Ga, Ta, W, Bi, Pt, Au, Te

Māla minerāli - magnija vai dzelzs silikāti, ūdeni saturošie alumīnija savienojumi. [9] Māla minerāli uzsūc sevī aptuveni 30-40% vairāk smago metālu, nekā citas grunts daļas. [8] Svinam ir tendence uzkrāties smiltis frakcijā. Kadmija piesārņojuma pārvietošanās laikā smiltīs paliek 40 - 50 % kopējā kadmija daudzuma. Pārējais daudzums kadmija parasti koncentrējas māla frakcijā. [6]

pH. Tas rada būtisku ietekmi uz grunts sorbcijas un desorbcijas procesiem. Metālu šķīdība gruntī palielinās pie zemākām pH vērtībām, līdz ar to pie augstākām pH vērtībām šķīdība samazinās. [3] Ja augsnei un gruntij pH ir zems (<5), tad svins ir mazāk piesaistīts daļiņām un spēj šķīst vairāk. Ja pH ir neitrāls vai augstāks, tad svina piesaiste daļiņām ir augstāka, tas šķīst ļoti slikti. [6] Dzīvsudrabs visaktīvāk izplatās gruntī, kad pH ir 4. Vismobilākais hroms ir kad pH ir 4,5 - 5 robežās. [9]

Organisko vielu saturs. Organiskās vielas uzkrājas grunts virskārtā, tam galvenais iemesls ir trūdošie augi. Organiskās vielas ir svarīgs mainīgais, kurš ietekmē smago metālu mobilitātes spējas, it īpaši teritorijās, kur to koncentrācija ir paaugstināta. Organiskās vielas spēj sasaistīt gruntī esošos smagos metālus. Kad gruntī ir liels daudzums organisko vielu, pH līmenis samazinās. Līdz ar to var secināt, ka metālu šķīdība un izplatīšanās rādiuss palielinās. [3] Svinam ir tendence piesaistīties pie organiskajām daļiņām. Tādēļ, ja gruntī un augsnē ir liels daudzums organisko vielu, tad svins koncentrēsies tieši šajā daļā. [2]

Smago metālu uzvedība gruntī

Smagie metāli, nokļūstot gruntī, sasaistās ar humusvielām, veidojot grūti šķīstošus savienojumus, nogulsņējas mālā un izplatās vertikālā virzienā pa grunts profilu.

Metālu atrašanās gruntī ir atkarīga no to spējas veidot kompleksos hidroksīdu un mazšķīstošo sāļu savienojumus. Kad smagais metāls nonāk gruntī no piesārņojuma avota, smagie metāli uzreiz sāk mijiedarboties ar grunts cieto fāzi un citiem komponentiem, kuri atrodas gruntī. Šī procesa rezultātā noris smago metālu piesaistīšana dažādām vielām. Pastāv noteikti mehānismi, kā notiek smago metālu piesaiste: jonapmaiņa, kompleksus veidojošā sorbcija un nogulumu sorbcija. Metālu uzkrāšanās līmenis kādā no grunts daļām ir atkarīgs no ķīmiskā grunts sastāva, metālu koncentrācijas un humusa daudzuma.

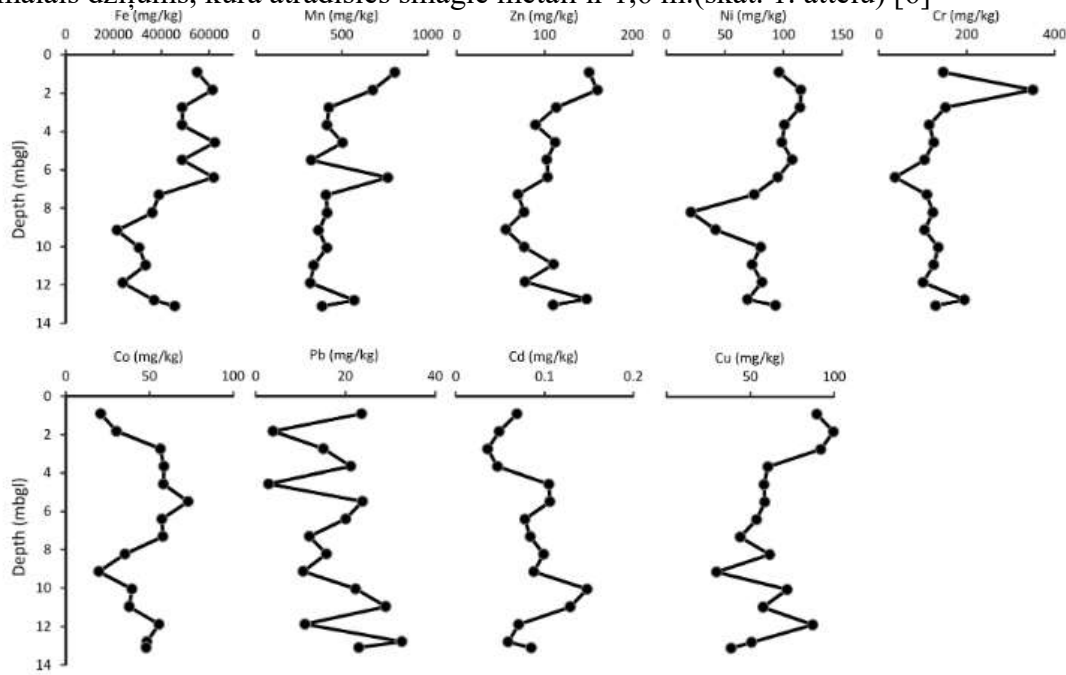
Smagie metāli gruntī atrodas divās formās:

- ✧ Ūdenī šķīstoši;
- ✧ Adsorbētie.

Ūdenī šķīstošie savienojumi ir hlorīdi, hitrāti, sulfāti un organiskie kompleksie savienojumi.

Smago metālu koncentrācija grunts šķidrajos komponentos ir svarīgākais ekoloģiskas grunts faktors, tā kā nosaka smago metālu migrāciju grunts profilos un to uzsūkšanos augos. Metāli, kuri atrodas humusvielās, fiksēti augsti dispersās grunts daļiņās, ir īpaši migrētspējīgi. Komplekso metālu savienojumu ar gumiņskābēm augsti dispersās minerālās grunts komponentēs ir globālā mehānisma, kurš regulē metālu apaiņu biosfērā.

Smago metālu kustīgās formas koncentrējas grunts virsējos slāņos, kur ir lielas organisko vielu koncentrācijas un aktīvi notiek bioķīmiskie procesi. Savienojoties ar organiskajām vielām smagie metāli kļūst mobilāki.[9] Kad svins nonāk uz zemes virskārtas, tam ir tendence piesaistīties grunts virskārtai, tieši sīkajām māla un organikas daļiņām. Svinam ir tendence uzkrāties grunts augšējā slānī 2,5-5 cm dziļumā. Kā piemēru var minēt - piesārņojums ar smagajiem metāliem no metalurģiskajiem uzņēmumiem. Pārsvarā šo uzņēmumu apkārtnē smagie metāli koncentrējas 0,05-0,4 m grunts virskārtā. Ja piesārņojums ir bijis izteikts, tad maksimālais dziļums, kurā atradīsies smagie metāli ir 1,6 m.(skat. 1. attēlu) [6]



6.attēls. Smago metālu vertikālā izplatīšanās gruntī. [5]

Antropogēnā piesārņojuma rezultātā smagie metāli grunti nonāk sāļu (nešķīst ūdenī) un oksīdu formā. Nonākot gruntī neliela daļa smago metālu pāriet grunts šķīdumā un var tikt izskaloti ar gruntsūdeņiem. Pārējā daļa tiek nostiprināta ar māla minerāliem, citiem oksīdiem un organiskajām vielām. Māls visintensīvāk fiksē elementus, kuriem ir neliels jonu rādiuss un, lielākajā daļā gadījumu, tie ir Cu, Zn, Ni, Cr.

Granulometriskajās frakcijās, ar izmēriem 0,5-0,25 mm, koncentrējas Zn un Cu. Cinks, kā elements ar nelielu jonu rādiusu, koncentrējas māla slāņos. Kā arī tam ir tendence maksimāli uzkrāties granulometriskajās frakcijās ar rādiusu 0,5 - 0,25 mm. Visaktīvāk tas pārvietojas, kad pH ir 5 - 5,5 robežās. Cinks ar humusu veido savienojumus, kuriem ir zema stabilitāte. [9]

Humusa horizonti ir galvenais smago metālu, kuri nonāk gruntī tehnogēno procesu rezultātā, uzkrājējs. Adsorbējoties humusā, smagie metāli aizvieto ūdeņradi un aktīvi savienojas ar karboksiliem un fenolu grupām. Tā rezultātā veidojas sarežģīti kompleksie savienojumi ar organiskajām vielām. Sn, Hg un Pb veido visstabilākos savienojumus ar humusu. Savienojumi, kuriem ir zema stabilitāte veidojas no Zn un Cd. Humusā praktiski savienojumus neveido hroms. Pētījumi ir apstiprinājuši, ka humuss nevar būt kā barjera smago metālu izplatīšanās novēršanai. Dzīvsudrabs veido visstabilākos savienojumus grunts daļās, kur ir visvairāk humusa. [1]

Secinājumi

1. Svarīgākie faktori, kuri ietekmē smago metālu izplatīšanos gruntī ir māla sastāvs, pH, organisko vielu daudzums gruntī.
2. Vertikālā virzienā smago metālu koncentrācija samazinās, palielinoties dziļumam. Tāpēc lielākā koncentrācija ir grunts virsējos slāņos, aptuveni 40 cm. Kultivētās gruntīs smagie metāli izplatās vienmērīgi, jo grunts virsējie slāņi ir sajaukti kultivācijas procesā. Zemākajos slāņos metāli pārvietojas haotiskāk un izplatīšanos ietekmē pH, organiskās vielas un māla saturs.
3. Smagie metāli gruntī mēdz savienoties ar organiskajām vielām, māla daļiņām, fenolu un karboksilu grupām. Savienojoties ar organiskajām vielām smagie metāli kļūst mobilāki, un tie spēj izplatīties gruntī daudz lielākos dziļumos.
4. Piesārņojuma avoti ir lauksaimniecība, transports, daudzi rūpniecības veidi, metālu apstrādes rūpnīcas, kā arī materiālu ieguve no raktuvēm.

Summary

In this study are shown the main aspects, that influence distribution of heavy metals in soil: pH level, clay minerals and the quantity of organic substances. In all these cases, there are main patterns, that show heavy metal united behavior. But each individual metal behavior can be seen only by analyzing each of them separately.

When heavy metals reach soil, the main reactions, that occurs between the pollutant, soil and water in soil are - deposition, biological degradation, sorption, redox reactions, hydrolysis and reactions that form complexes. Each of these reactions form different substances.

When heavy metals reach soil top layer, they immediately take part in substance vertical migration. In vertical direction, with increasing depth the concentration of heavy metals is decreasing. Maximum concentration is reached in top layers of soil, and it is about 40 cm in depth.

Literatūra

1. Dube A., Zbytniewski Z., Kowalkowski T., Cukrowska E., Buszewski E., *Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil* <http://math.tongji.edu.cn/model/docs/dube.pdf> skatīts 13.03.2016.
2. *Lead in Residential Soils: Sources, Testing, and Reducing Exposure* <http://extension.psu.edu/plants/crops/esi/lead-in-soil> skatīts 10.03.2016.
3. *Nickel*. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm> skatīts 15.01.2016.
4. Nikodemus O., Kārklīšs A., Kļaviņš M., Melecis V. (2008/2009) *Augsnes ilgspējīgā izmantošana un aizsardzība*, LU akadēmiskais apgāds, Rīga
5. Matini L., Moutou J.M., Ogonka P.R., Tathy J.P. *Clay Mineralogy and Vertical Distribution of Lead, Zinc and Copper in a Soil Profile in the Vicinity of an Abandoned Treatment Plant* <http://maxwellsci.com/print/rjees/v3-114-123.pdf> skatīts 17.03.2016.
6. Orron D., Lavado R. (2009) *Distribution of extractable heavy metals in different soil fractions* <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.3184/095422909X12473204137916> skatīts 16.01.2016.
7. *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges* https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290656/scho0904bifp-e-e.pdf skatīts 17.03.2016.
8. Rieuwerts J.S., Thornton I., Farago M.E., Ashmore M.R., *Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals* <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.3184/095422998782775835> skatīts 10.03.2016.
9. Васильев А.А., Чащин А.Н., *ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ГОРОДА ЧУСОВОГО: ОЦЕНКА И ДИАГНОСТИКА* http://pgsha.ru/export/sites/default/faculties/agrohim/agrohim_files/monografiya_a.a.vasil_ev_a.n.chaschin.pdf skatīts 13.03.2016.
10. *МИГРАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ (ЧАСТЬ 2)* <http://agrohimija24.ru/tyzhelye-metally/846-migraciya-tyzhelyh-metallor-v-pochve-chast-3.html> skatīts 17.03.2016.
11. Успенский С.В., Антонова В.А., Карнаухов В.М. *Математические модели распространения тяжелых металлов и радионуклидов в пахотном слое орошаемых земель*. Москва

<http://www.matmsuee.narod.ru/trkaf/trkar/metal.htm> skatīts 17.01.2016.