

Изменение форм нахождения тяжелых металлов в почвенно-растительном покрове после лесного пожара

Б. Л. ЩЕРБОВ, Е. В. ЛАЗАРЕВА, В. В. БУДАШКИНА, И. Н. МЯГКАЯ, И. С. ЖУРКОВА

*Институт геологии и минералогии СО РАН
630090, Новосибирск, просп. академика Коптюга, 3
E-mail: ris@igm.nsc.ru*

Статья поступила 25.03.2013

АННОТАЦИЯ

Лесные пожары служат причиной миграции многих химических соединений и элементов, среди которых отдельная роль в экологическом отношении принадлежит тяжелым металлам. Многие из них (Hg, Cd, Pb и др.) активно мигрируют в составе дымовых шлейфов. В отдельных случаях атмосферная эмиссия может достигать 50 % исходного их содержания в лесных горючих материалах. Процессы горения, выноса и осаждения на новых местах сопровождаются увеличением биодоступных форм нахождения химических элементов, что отражается и в биогеохимических показателях почвенно-растительного покрова постпирогенных площадей.

Ключевые слова: лесные пожары, миграция, тяжелые металлы, формы нахождения.

В. И. Вернадский определял формы нахождения химических элементов как “области разного состояния атомных систем”, среди которых им выделены 1) молекулы и их соединения в минералах, породах и т. д.; 2) в живых организмах; 3) в магмах и 4) в состоянии рассеяния. Последней из этих форм он отдавал “очень видную роль” в миграционных процессах [Вернадский, 1983]. В настоящее время одним из самых значительных факторов, определяющих миграцию элементов на земной поверхности, признаются лесные пожары, ежегодная пылевая и аэрозольная эмиссия которых количественно сопоставима с выбросами вулканов: 20–150 и 10–200 млн т соответственно [Малахов, Махонько, 1990]. По экспертным оценкам ООН ежегодно на Земле лесными пожарами охватывается площадь от 550 до 650 млн га: в последние 250 лет растет частота их экстремальных проявлений [Будыко и др., 1986]. Причиной возникновения пожаров служат

грозы и человеческая беспечность, которая к настоящему времени приобрела доминирующее значение (90–95 %) [Коломышев, 2002]. Существует мнение и о более высокой масштабности антропогенного фактора – 99 % [Данилов-Данильян и др., 2007]. Среди пирогенных выбросов значительная роль принадлежит различным органическим и неорганическим соединениям, химическим элементам, в том числе тяжелым металлам (ТМ) и искусственным радионуклидам (ИРН).

Частицы пожарных дымов, выносимые в верхние слои атмосферы, становятся центрами конденсации паров воды, образуя капли. Каждая капля внутри облака дыма захватывает его различные частицы и выпадает на земную поверхность в другом месте [Грин, Лейн, 1969; Медников, 1984]. Наряду с механизмами “мокрого” очищения атмосферы существует и “сухое” осаждение частиц дыма под действием силы тяжести. Следовательно, более крупные частицы осядут вблизи

зи пожарища, более мелкие – вдали. Поэтому мнение многих исследователей о вторичном загрязнении новых территорий микроэлементами и искусственными радионуклидами в результате атмосферного переноса их дымовыми шлейфами представляется вполне обоснованным.

При исследованиях в Чернобыльской зоне показано, что поведение радионуклидов в почве при нагревании зависит в основном от содержания органического и глинистого вещества. При температурах в интервале 200–700 °С увеличивается содержание радиоцезия в водорастворимой, обменной, карбонатной и оксидной фракциях почвы [Lujaniene et al., 1997]. Формам нахождения ТМ в почвах, их взаимодействию и антагонистическим реакциям в организмах растений посвящено огромное количество публикаций [Ильин, 1973; Ягодин и др., 1974; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Mishra, Kar, 1974; Foy et al., 1978; Kloke, 1979]. В отношении тяжелых металлов на лесных пирогенных площадях подобных сведений нами не обнаружено, однако по аналогии с радиоцезием представляется, что и эта группа элементов претерпевает изменение своих форм нахождения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В период с 2000 по 2012 г. в различных регионах Сибири (Новосибирская, Иркутская, Читинская области, Ямало-Ненецкий АО, Алтайский край, Республика Бурятия) и восточных районах Казахстана обследовано 25 лесных пирологических объектов, включающих в себя пожарища и прилегающие к ним площади. Отбор проб проведен стальным кольцом (высота 50 мм, диаметр 84 мм), применяемым при экогеохимических исследованиях. Схема опробования трансекта включает в себя наветренную (фон) часть леса → пожарище → подветренную площадь. Непременное требование к трансекту – его ландшафтная однородность. Необходимое и достаточное количество проб на каждой из площадей – 8–10 (в случаях неравномерного выгорания площади пожарища отбирались дополнительные пробы оставшихся компонентов биогеоценоза). На фоновых и подветрен-

ных местах в пробу попадали все наземные лесные горючие материалы (ЛГМ), на гаях – продукты их горения и минеральная часть почв. Приведенные в тексте усредненные результаты о проценте выноса элементов основаны на обширной базе фактического материала о содержании элементов на фоновых и выгоревших площадях. Каждая выборка составляла не менее 20 значений. Для отдельных элементов выявлены особенности распределения, и при подсчете среднего не учитывались завышенные и заниженные значения, резко выбивающиеся из основного массива данных.

Определение форм нахождения ТМ в лесной подстилке, мхе, лишайнике, хвое, коре и древесине сосны выполнено по методике последовательного экстрагирования, основанной на зарубежных разработках [Tessier et al., 1979; Fanfani et al., 1997; Dold, Fontbote, 2002] и модернизированной специально для органосодержащих веществ [Bogush, Lazareva, 2011]. В сравнении с классической методикой А. Tessier [1979], дополнительно выделена водорастворимая фракция. Для выщелачивания ионообменной фракции использован амонийно-ацетатный буфер (NH_4OAc) при pH 7, поскольку катион аммония полностью вытесняет все металлы [Ure, 1996; Bogush, Lazareva, 2011], по сравнению с MgCl_2 . При исследовании форм нахождения элементов в богатых органическим веществом материалах для извлечения кислоторастворимой фракции (связанной с карбонатами) использовалось NH_4OAc при pH 5, чтобы исключить влияние Na^+ классического реагента NaOAc на аналитический сигнал. Затем извлекалась окисляемая фракция [Федотов, Спиваков, 2008; McLaren, Crawford, 1973] и производилось выщелачивание элементов, связанных с гидроксидами железа (рис. 1). Аликвоты отделялись от вещества методом центрифугирования. В продолжение исследований проведены эксперименты для мхов и лишайников с применением методики последовательного экстрагирования (рис. 2).

Таким образом, получены следующие формы нахождения элементов в исходных компонентах биогеоценоза и продуктах их горения: 1) водорастворимая; 2) ионообменная; 3) связанная с карбонатами (кислотораство-

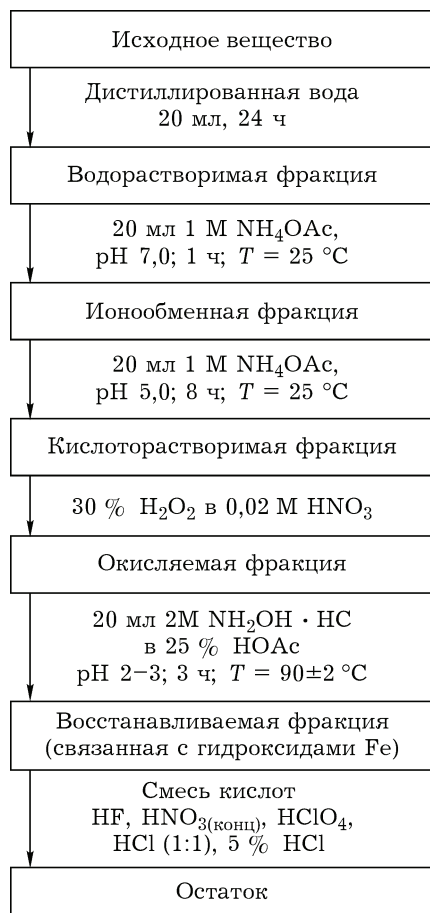


Рис. 1. Последовательность извлечения фракций по методике ступенчатого выщелачивания

римая); 4) связанная с органическим веществом; 5) связанная с оксидами и гидроксидами железа; 6) остаточная (связанная преимущественно с алюмосиликатами). Предполагается, что биодоступность элемента снижается с каждой последующей вытяжкой, и легкодоступными считаются элементы, связанные с водорастворимой и ионообменной фракциями, по сравнению с элементами, связанными с последующими вытяжками [Jong, Parry, 2004; Anju, Banerjee, 2010]. Водорастворимая фракция содержит наиболее растворимые и биологически доступные свободные ионы, комплексные соединения и растворимые органические вещества. Обменная форма представляет собой слабо адсорбированные катионы, удерживающиеся за счет слабых электростатических взаимодействий. Они могут быть заменены эквивалентным количеством катионов из других растворов. В кислоторастворимую фракцию, как правило, выщелачиваются элементы, содержащиеся в карбонатах в виде изоморфной примеси. Кроме того, возможно извлечение металлов, адсорбированных не только на карбонатах, но и частично на глинистых минералах, органическом веществе и гидроксидах железа. На следующей стадии извлекаются металлы, связанные с органическим веще-

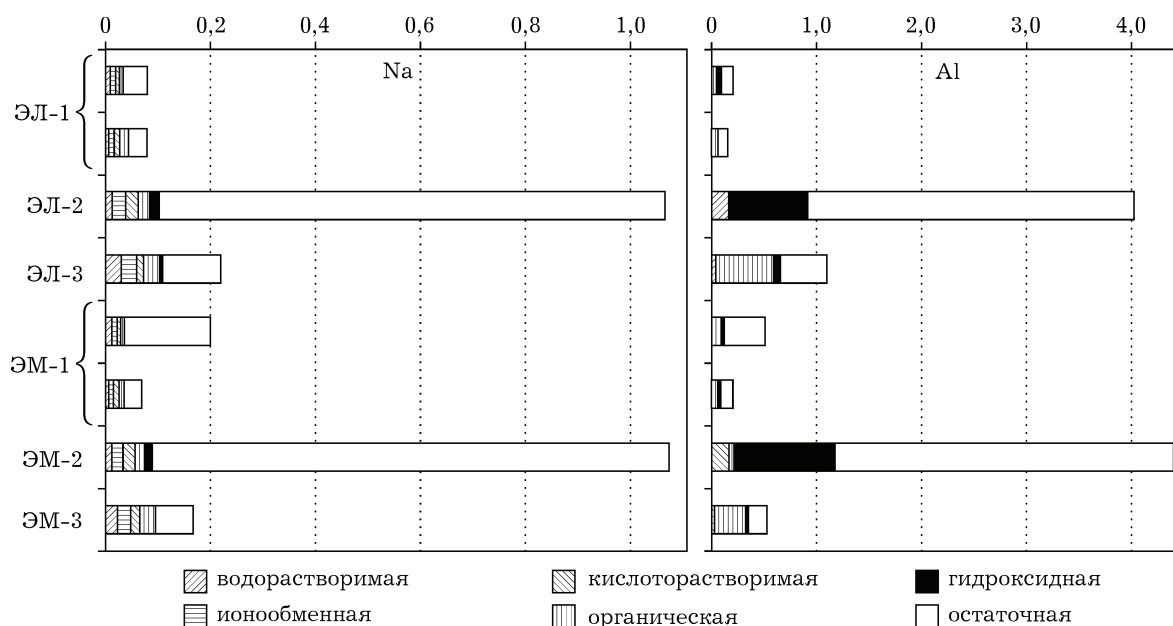


Рис. 2. Формы нахождения натрия и алюминия в различных фракциях лишайника (ЭЛ-1) и мха (ЭМ-1): (ЭЛ-2 и ЭМ-2) – зола, (ЭЛ-3 и ЭМ-3) – смолисто-сажистый материал. Содержания элементов приведены в %

ством (окисляемая форма). Гидроксиды Fe и Mn являются центрами связывания тяжелых металлов. Эти соединения неустойчивы в восстановительной среде и растворяются на стадии извлечения фракции, связанной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Последним разрушается алюмосиликатный остаток, происходит разложение самой химически устойчивой силикатной части вещества и переход в раствор металлов, с нею связанных (см. рис. 1) [Ладонин, 2002; Gleyzes et al., 2002; Федотов, Спиваков, 2008].

Элементный анализ проб проведен атомно-абсорбционным методом [Симонова, 1986], ртути – по разработкам нашей лаборатории [Ковалев и др., 1998] с использованием амальгамации на золотом сорбенте; спектрометр фирмы “Perkin-Elmer” (США), модель 303 ОВ с ртутно-гидридной приставкой MHS-20. Методика прошла тестирование в лаборатории Национального бюро стандартов США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение содержаний элементов на фоновых (имеются в виду не тронутые огнем, свежие участки) и выгоревших площадях позволило выделить две группы, противоположные по характеру поведения в лесных пожарах. В первую группу вошли активно мигрирующие в составе дымовых аэрозолей и пыли Hg, Cd, Zn, Mn, As, Sb, Pb, а также искусственные радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs , в меньшей степени Pu. Атмосферная эмиссия некоторых из них при полевых верховых пожарах достигала 50–60 %. Вторая группа остается в площади пожарища и представлена рудными элементами: V, Mg, Cr, Ni, Co [Shcherbov, Lazareva, 2010]. Выносимые элементы частично оседают на подветренных площадях пожарищ или внутри них на обожженных огнем участках, увеличивая содержание в компонентах биогеоценоза. Наши исследования в Байкальском регионе показали, что в почвах, попавших вблизи пожара под влияние дымового шлейфа, существенно увеличилось среднее содержание Cd, Hg и Pb (в 2,2, 1,75 и 1,33 раза соответственно). Там же вблизи низовых пожаров и внутри пожарища эпифитные лишайники рода *Usnea*, собранные с деревьев на высоте

4–5 м, обогащены по сравнению с фоновыми пробами Cd в 1,4 раза, Hg – в 2,1 и Pb – в 1,3 раза [Щербов и др., 2008а, б]. Подобные явления отмечены нами и в других регионах. Однако распространение дымовых шлейфов при определенных условиях на тысячи километров [Валендик, 1996] и способность некоторых элементов переноситься на субмикронных аэрозолях [Азаров, 1996; Пазухин и др., 2004; Процак и др., 1997] позволяет считать, что дополнительное загрязнение ландшафтов не ограничивается лишь примыкающими к пожарищам площадями. Поэтому, например, увеличение содержания ^{137}Cs в атмосфере Канады, совпадающее по времени с пожарными сезонами, как полагают, связано с лесными пожарами на Аляске, в Канаде и Сибири [Радиоактивные лесные пожары, 2007]. Понятно, что ^{137}Cs не единственный элемент, увлекаемый дымовыми аэрозолями: некоторые элементы также могут мигрировать на огромные расстояния. Все зависит от их формы нахождения.

Первым шагом изучения форм нахождения элементов при лесных пожарах в сосновом Караканском бору Новосибирской области стал простой эксперимент по сжиганию лесной подстилки под металлическим конусом и улавливанию выносимого материала на эмалированный экран [Щербов, 2012]. Температура под экраном составила около 400 °С, что соответствует условиям низового пожара [Червонный, 1981]. В результате проанализированы три компонента: исходный материал, зола и твердый конденсат. Оптическое изучение сконденсировавшегося на экране материала показало, что он представляет собой смолисто-сажистое вещество (далее “сажа”).

Из приведенных в таблице данных видно, что только ртуть ведет себя обособленно: в золе по сравнению с подстилкой содержание этого высоколетучего элемента уменьшилось в 9 раз, какое-то ее количество сконцентрировалось на экране. Все остальные элементы сосредоточились преимущественно или в золе, или в саже. Значения отношений их содержания в отдельных фракциях (например, “зола/подстилка”) подчеркивают индивидуальность ртути даже среди летучих элементов (Cd, As, Pb, Sb, Zn и Sb): она на-

Распределение элементов в различных фракциях лесной подстилки (мг/кг)

Компонент	Hg	Cd	As	Pb	Zn	Mn	Cu	Co	Ni	Sb
Подстилка	0,27	0,53	2,5	29	83	344	14	4,4	6,8	0,51
Зола	0,03	1,3	5,7	58	165	680	33	31	12,8	0,77
Сажа	0,35	18	27	36	129	148	14	2,1	3,9	0,96
Зола/подстилка	0,11	2,45	2,28	2	1,99	1,98	2,36	7,05	1,88	1,51
Сажа/подстилка	1,3	33,9	10,8	1,24	1,55	0,43	1,0	0,48	0,57	1,88
Сажа/зола	11,7	13,8	4,7	0,62	0,78	0,22	0,42	0,07	0,30	1,25

столько стремительно испаряется, что не успевает задержаться в твердом веществе на экране.

Достаточно высокая концентрация Cd, As, Zn и Mn, оставшихся в саже, говорит об их выносе в составе пироэологического вещества, а рудные элементы Pb, Cu, Co и Ni концентрируются преимущественно в золе, о чем свидетельствует их низкое значение (<1) отношения “сажа/зола”. Таким образом, этот простой эксперимент подтвердил наши данные о различном поведении отдельных групп элементов при лесном пожаре.

В дальнейшем для мхов и лишайников применялась методика ступенчатого выщелачивания. Результаты исследования показали, что по характеру поведения при сжигании и перераспределении по фракциям элементы можно разделить на несколько групп. Сходным образом себя ведут: 1) натрий и алюминий; 2) кальций, магний и стронций; 3) калий и марганец; 4) железо, свинец, никель, цинк, медь и кобальт; 5) кадмий и мышьяк.

Кажется оправданным отдельное рассмотрение форм нахождения макроэлементов.

Натрий. Содержание его в исходных образцах лишайника и мха составляет около 0,08 %. В основном он связан здесь с остаточной фракцией: 50–60 % от общего содержания находится в минеральных частицах (см. рис. 2). Значительна доля Na в водорастворимой (>10 %) и ионообменной (около 10 %) фракциях.

В золе содержание Na достигает 1 % в результате пассивного обогащения: 90 % его связано с остаточной фракцией. Доля подвижных фракций натрия незначительна, однако суммарное содержание элемента в виде водорастворимой (145 мг/кг) и ионообменной (200–240 мг/кг) увеличивается относительно

исходного материала. Заметно увеличивается и доля натрия, связанного с органическим веществом.

Содержание Na в смолисто-сажистом материале несколько выше, чем в исходном веществе (до 0,2 %, см. рис. 2), абсолютные содержания элемента в виде водорастворимой, ионообменной, кислоторастворимой и органической фракций почти такое же, как в золе (см. рис. 2), но содержание его в остаточной минеральной фракции существенно ниже. Таким образом, в продуктах сжигания лишайника и мха увеличиваются абсолютные содержания подвижных форм элемента относительно исходного материала.

Алюминий. Подобно натрию, Al в лишайнике и мхе содержится более чем на 60 % от общего содержания (которое составляет, как правило, 0,1 %) в виде частиц алюмосиликатных минералов. В отличие от натрия, он связан в большей степени с органикой, и подвижные формы элемента составляют незначительную долю от его валового содержания (см. рис. 2), существенная часть связана с гидроксидами железа (до 10 %).

В золе валовое содержание Al возрастает до 4 %. Основная его форма нахождения – алюмосиликатная (около 80 %), с гидроксидами железа связано около 20 %, и только незначительная часть приходится на кислоторастворимую (предположительно, это менее устойчивые органические соединения).

В смолисто-сажистом материале валовое содержание алюминия ниже, чем в золе, но может достигать 1 %. Основная его доля связана с органикой (см. рис. 2).

Магний, кальций, и стронций очень сходно ведут себя при сжигании лишайника и мха (рис. 3). Для всех веществ, как исходных, так и полученных при сжигании, характерна

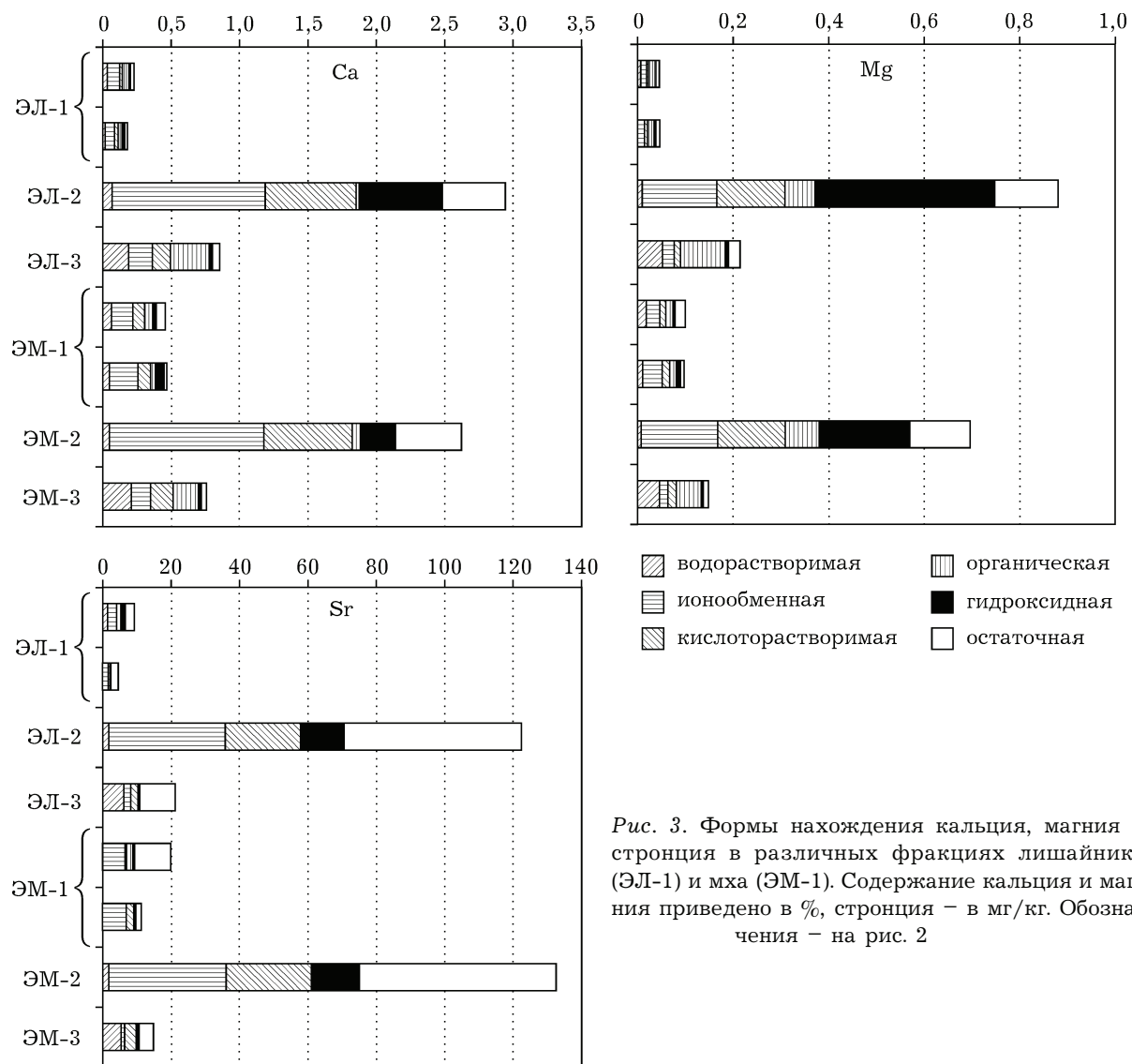


Рис. 3. Формы нахождения кальция, магния и стронция в различных фракциях лишайника (ЭЛ-1) и мха (ЭМ-1). Содержание кальция и магния приведено в %, стронция – в мг/кг. Обозначения – на рис. 2

очень высокая доля (>50 %) подвижных фракций – водорастворимой и ионообменной. Высока доля кислоторастворимой фракции, что в образцах лишайника и мха, скорее всего, отражает содержание карбонатов. Элементы накапливаются в золе: Ca – 2,5 %, Mg – 0,6 %, Sr – 120 мг/кг. Значительная доля элементов в золе связана с гидроксидами железа, а в смолисто-сажистом материале – с органикой.

Марганец является важным биофильным элементом. Его содержания в лишайнике и мхе различаются на порядок (92 и 900 мг/кг соответственно), что связано с избирательной способностью этих растений к поглощению марганца (ранее на постпирогенных площадях нами отмечалось пониженное содержание Mn

в грибах [Щербов, 2011], а лишайники, как общеизвестно, это симбиоз водоросли и гриба). Но в обоих случаях подвижные фракции (водорастворимая и ионообменная) составляют 60 и более процентов от общего содержания. С гидроксидами железа и алюмосиликатами Mn связан не более чем на 10 % (рис. 4). Зола лишайника пассивно обогащается Mn до 0,15 %, а зола мха – до 0,25 %. Доля его подвижных форм снижается, но повышается роль кислоторастворимой формы, некоторое количество связано с органической фракцией и гидроксидами железа. В саже марганца значительно больше, чем в исходном веществе; велика доля подвижных форм, а самое большое количество элемента связано с органическим веществом.

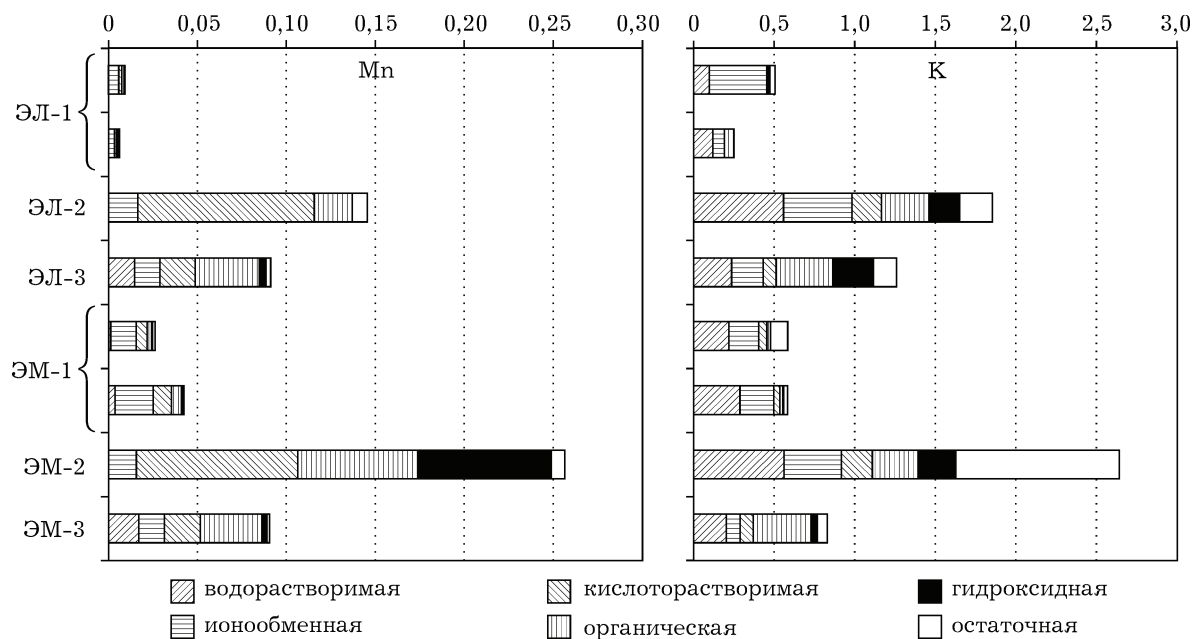


Рис. 4. Формы нахождения марганца и калия в различных фракциях лишайника (ЭЛ-1) и мха (ЭМ-1). Обозначения – на рис. 2

Калий. Для абсолютного большинства живых организмов щелочные и щелочно-земельные металлы (Na, K, Mg, Ca) жизненно необходимы. Во мхе и лишайнике калий почти полностью находится в виде подвижных фракций – водорастворимой и ионообменной (см. рис. 4). Обогащение золы элементом сравнительно невысокое, всего в 3 раза. Абсолютное содержание подвижных форм в ней выше, но относительная доля ниже, поскольку возрастает количество остальных исследуемых форм. В саже самая высокая доля элемента связана с органикой.

Железо, свинец, цинк, кобальт, никель и медь составляют следующую группу элементов, для которых основными формами как в исходных веществах, так и в продуктах, полученных в результате сжигания, являются органическая и гидроксидная (рис. 5). Для железа, свинца, цинка и кобальта характерно накопление в саже и в золе. Никель и медь в продуктах сжигания накапливаются примерно в равных количествах.

Железо в лишайнике и мхе содержится не более 0,1–0,2 % и связано с органикой на 50–60 % от общего содержания. Присутствующие частицы почвы, особенно на корнях и в прикорневой части, обеспечивают в

исходной пробе некоторое количество гидроксидов железа и остаточных минералов, с которыми связана остальная часть элемента. При сжигании часть железа, связанная с органикой, улетучивается, а в золе элемент накапливается за счет пассивного обогащения, и его содержание составляет около 2 %. Основной формой железа в золе являются гидроксиды, которые обеспечивают 55–60 % от валового содержания его в пробе. С остаточными минералами связано 20–25 % элемента. Доля железа, связанного с органикой, очень мала (<3 %), но в виде кислоторастворимой фракции элемент присутствует до 20 %.

В растениях часть железа непрочно связана с органическим веществом или находится в виде кислоторастворимых органических соединений: оно активно участвует в метаболических процессах, но может абсорбироваться в виде Fe^{+3} , Fe^{+2} или хелатных форм [Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]. В саже содержание железа варьирует от 0,5 до 3 %, причем главным образом (более чем на 80 % от общего содержания) оно связано с органическим веществом.

Содержание **свинца** в обоих образцах растений составляет около 12 мг/кг. Элемент

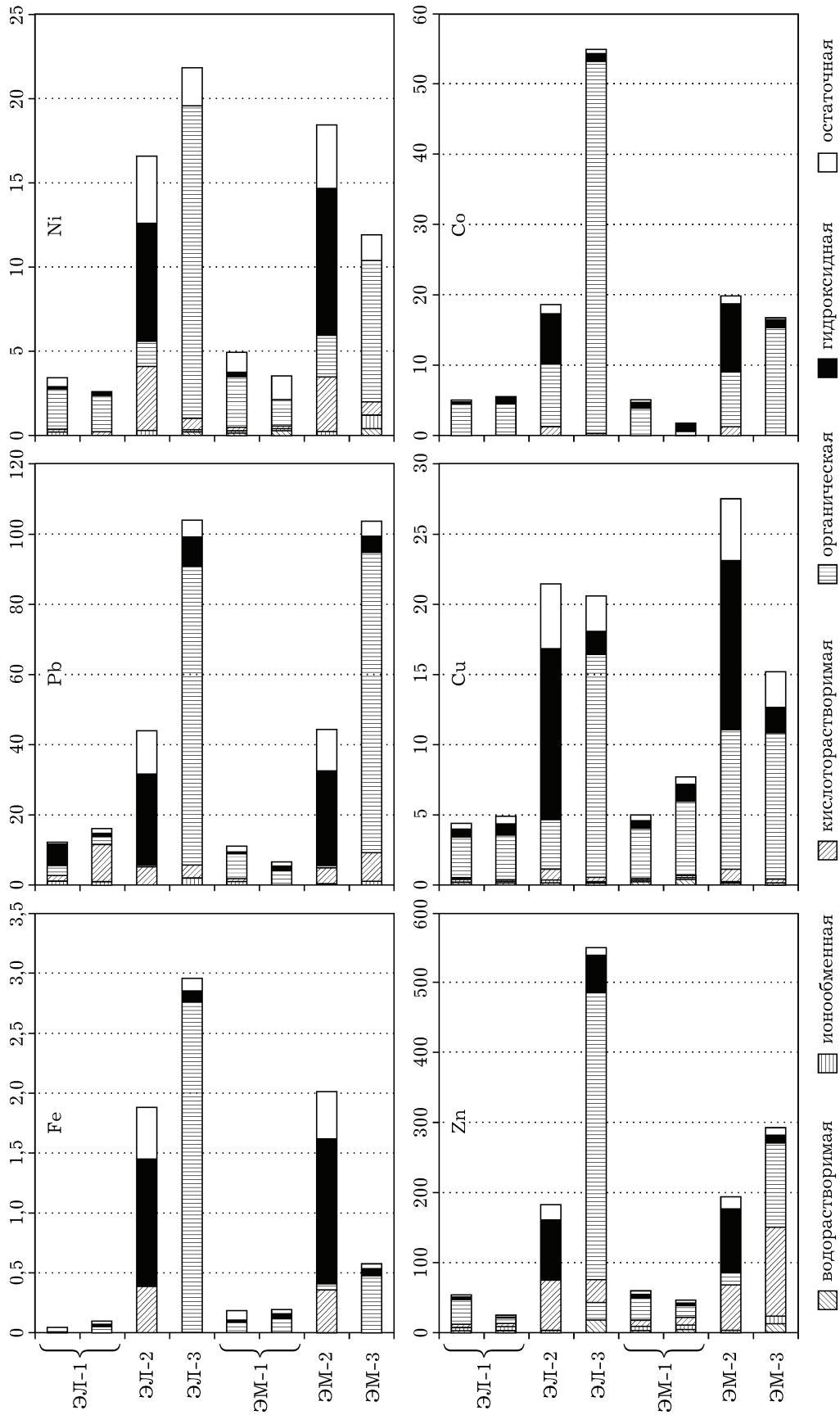


Рис. 5. Формы нахождения железа, свинца, никеля, цинка, меди и кобальта в различных фракциях лишайника (ЭЛ-1) и мха (ЭМ-1). Содержание железа приведено в %, остальных элементов – в мг/кг. Обозначения – на рис. 2

присутствует в исходных пробах в виде менее подвижных фракций – кислоторастворимой, связанной с органическим веществом, и в меньшей степени с гидроксидной. В золе содержание Pb выше, чем в исходном материале – около 45 мг/кг (иногда до 75 мг/кг). Распределение его по фракциям выщелачивания такое же, как у железа – основная доля (55 %) приходится на гидроксиды, около 30 % связано с минеральной остаточной фракцией и порядка 15 % приходится на кислоторастворимую. Сажа наиболее обогащена свинцом и содержит 140 мг/кг элемента, 85 % которого связано с органикой.

Медь в исходных образцах содержится примерно в равных количествах (5–7 мг/кг). Большая часть металла связана с органическим веществом (60 %). Некоторая доля приходится на подвижные фракции: 5 % составляет водорастворимая, 3–4 % ионообменная. С гидроксидами железа связано около 15 % элемента и 7–10 % приходится на минеральный остаток. В золе, как и для большинства элементов, содержание меди выше, чем в исходном веществе, и составляет 20–30 мг/кг. Здесь содержание элемента, связанного с органикой, снижается, но остается значительным, хотя и существенно различается в отдельных образцах (от 20 до 40 %). Значительная доля связана с гидроксидами железа (от 40 до 60 %), остальное – с минеральным остатком. Следует отметить, что в золе доля водорастворимой и ионообменной фракций крайне низкая, хотя абсолютные значения почти такие же, как в исходном материале. В саже содержание меди даже ниже, чем в золе – 15–20 мг/кг. Подобно исходному веществу лишайника и мха, медь тут на 70–80 % связана с органическими соединениями, на 10 % – с гидроксидами железа, остальное приходится на остаточную фракцию.

Исходное содержание **цинка** в лишайнике и мхе составляет 50–60 мг/кг. Сумма водорастворимой и ионообменной фракций порой превышает 20 % от общего содержания, а кислоторастворимой – до 20 %. Основная доля Zn связана с органическим веществом (от 40 до 70 %) и не более 10 % – с гидроксидами железа и минеральной частью. В золе содержание элемента в различных образ-

цах очень ровное и составляет 190–195 мг/кг: здесь он перераспределяется между кислоторастворимой фракцией и гидроксидами железа почти поровну, не более 10 % связано с минеральным остатком. Сажистый материал обогащен цинком до 290–550 мг/кг: здесь основные его формы – кислоторастворимая и органическая (как полагают авторы, кислоторастворимая – это в данном случае кислоторастворимые органические соединения), значительно увеличивается в сажистом веществе содержание водорастворимой (до 18 мг/кг) и ионообменной (до 25 мг/кг) форм.

У **никеля** распределение по формам очень сходно с цинком (см. рис. 5), а у **кобальта** с медью (см. рис. 5).

Содержания **кадмия** в пробах лишайника и мха близки, и варьируют от 1 до 2,3 мг/кг. В лишайнике он главным образом связан с органической частью (от 40 до 80 % от общего содержания), в пробах мха значительная доля приходится на подвижные формы – водорастворимую (до 60 %) и ионообменную (до 15 %). Некоторое количество элемента связано с гидроксидами железа и находится в минеральной части. В золах лишайника и мха содержание кадмия выше, чем в исходном материале (до 13 мг/кг), и большая часть элемента (до 50 %) приходится на подвижные фракции – водорастворимую и ионообменную. Наиболее высокие содержания кадмия установлены в конденсате с экрана – 37–38 мг/кг. При этом 40 % из них составляет водорастворимая форма, около 10 % – ионообменная и 30–40 % связано с органикой.

Для **мышьяка** отмечается наиболее резкое перераспределение по формам нахождения. Лишайник содержит 0,5–0,8 мг/кг мышьяка, мох – 1 мг/кг (рис. 6). Основное количество элемента (80 %) связано с алюмосиликатным минеральным веществом. В золе мышьяка содержится немногим более 2–3 мг/кг, но в минеральной части обнаруживается не более 35 %, остальное – равномерно распределяется между ионообменной, кислоторастворимой, органической и гидроксидной фракциями. Резко обогащен мышьяком смолисто-сажистый материал, где его содержания составили 300 и 160 мг/кг (см. рис. 6). Почти весь элемент связан с органикой.

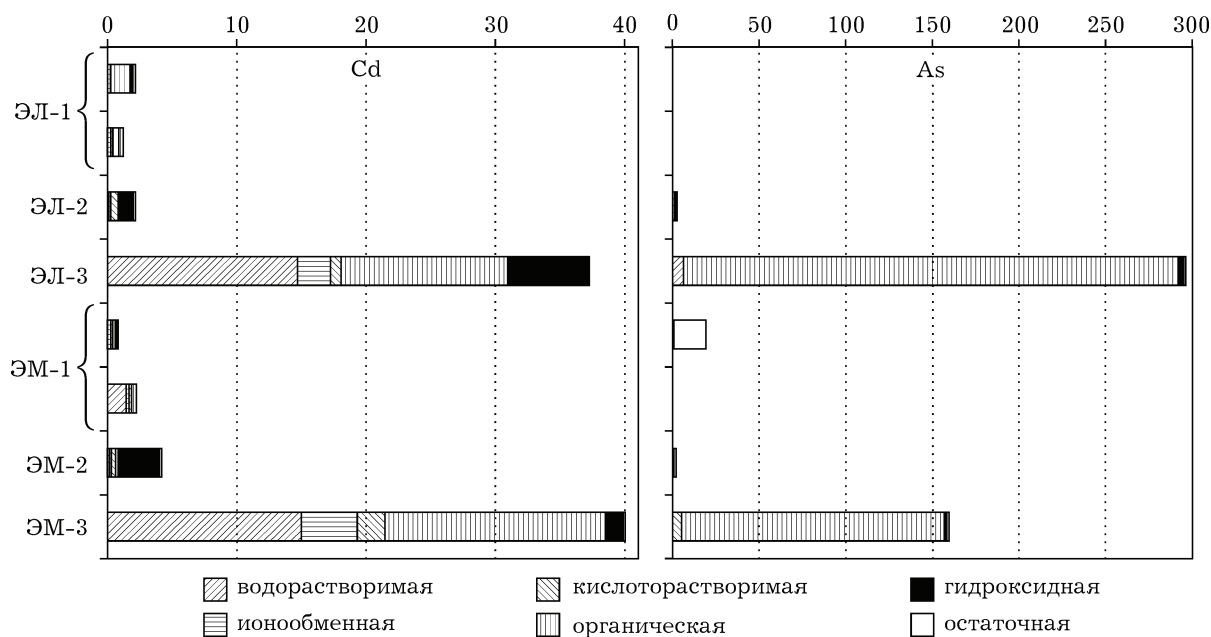


Рис. 6. Формы нахождения Cd и As в различных фракциях лишайника (ЭЛ-1) и мха (ЭМ-1). Содержание элементов приведено в мг/кг. Обозначения – на рис. 2

К сожалению, методика ступенчатого выщелачивания не подходит для определения форм ртути, поскольку некоторые ее фракции выделяются с нагреванием, в результате чего часть элемента испаряется. Поэтому исследования были продолжены с применением барботера (рис. 7, б). Эксперимент показал, что в большинстве случаев ртуть концентрируется не в золе, а в жидком конденсате из барботера (рис. 8). Однако какая-то часть ее не успела полностью сконцентрироваться в сосуде и была вынесена в составе остаточного дымового шлейфа через обратный насос. Об этом свидетельствует повышенная ее концентрация в смыве со стенок (3,0 мкг/л), охлаждавшихся в большей степени, чем внутренние части барботера (1,78 мкг/л). Однако содержание ртути в конденсатах мха и лишайника ниже, чем в самих растениях, что противоречит исключительной ее летучести при лесных пожарах. Поэтому эксперименты в этом направлении будут продолжены.

Конечно, данный эксперимент имеет определенные недостатки, среди которых наиболее важным является отсутствие возможности подсчета баланса элементов, выносимых при пожаре или концентрирующихся в той или иной фракции. Подчеркнем, что пока

перед нами и не стояло такой задачи: кроме экспериментального подтверждения установленных закономерностей поведения элементов при лесном пожаре важно было проследить изменение форм их нахождения от исходных материалов до продуктов горения.

Аналитические данные показали, что элементы в исходных образцах мха и лишайника распределены крайне неравномерно, к тому же один и тот же элемент в исходных материалах концентрируется в различных формах. Например, кадмий в лишайнике связан преимущественно с органической частью (до 80 %), а во мхе – с водорастворимой (до 60 %). В результате сжигания выделенная выше группа мигрантов (Hg, Cd, Pb, As и др.) активно перераспределится между отдельными компонентами выносимого материала, и большая часть элементов претерпевает серьезную трансформацию своего состояния в той или иной форме. Например, в продуктах горения уменьшается количество подвижных форм меди, свинца и некоторых других элементов, но увеличивается эта доля у таких жизненно важных элементов, как натрий, калий, марганец. Следовательно, оставшиеся на пожарище или мигрировавшие на новые места элементы будут отличаться не только своим количеством, но и

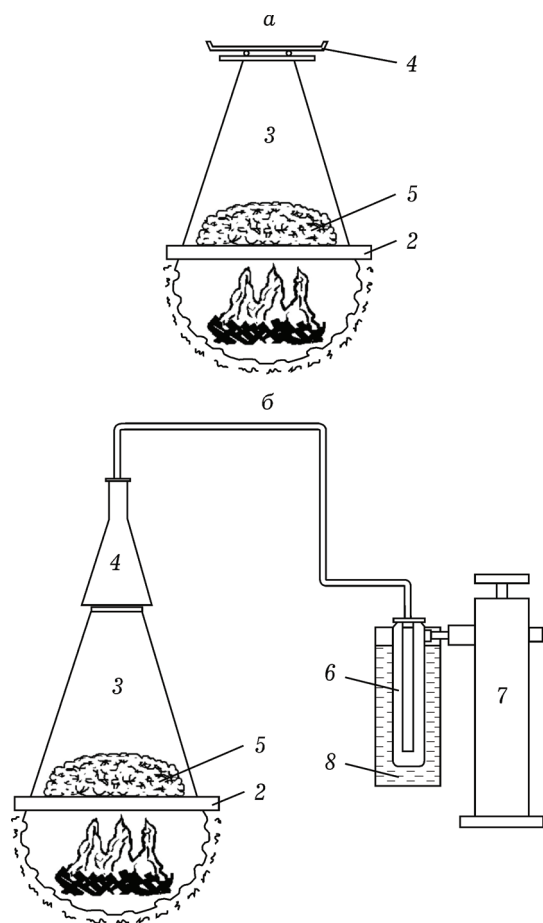


Рис. 7. Схема получения твердого (а) и жидкого (б) конденсатов при сжигании компонентов биогеоценоза: 1 – топка; 2 – эмалированный поддон; 3 – металлический конус; 4 – эмалированный экран (а), конус – уловитель дыма (б); 5 – исходный материал; 6 – барботер; 7 – обратный насос; 8 – охладитель

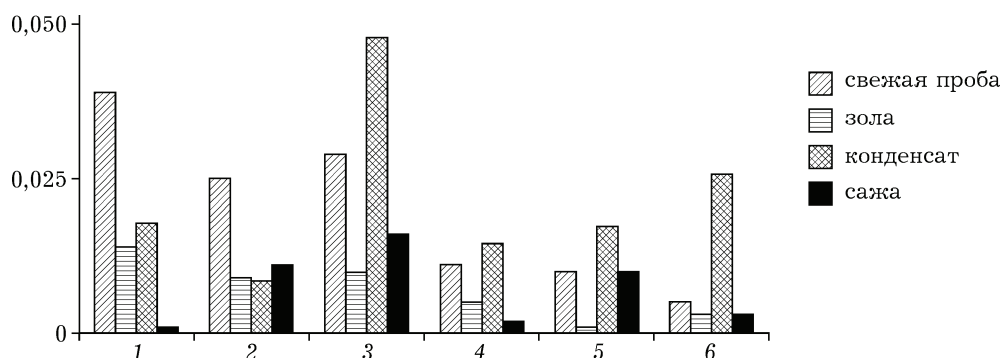


Рис. 8. Распределение ртути в продуктах горения различных ЛГМ. 1 – мох, 2 – лишайник, 3 – подстилка, 4 – хвоя, 5 – кора, 6 – древесина

биологической доступностью для растений и животных, что отразится в конечном звене трофических цепей – в человеке. Иными словами, почвенный покров пожарищ претерпевает существенную перестройку геохимического состава. Отмечено, что эти изменения отражаются в микроэлементном составе растительного покрова постпирогенных площадей. Однако данных об изменении в нем форм нахождения пока нет.

Подобные процессы в системе “почва – растение” идут не только под воздействием высоких температур, всегда подтверждая слова В. И. Вернадского: “Между косным и живым веществом есть непрерывная, никогда не прекращающаяся связь, которая может быть выражена как непрерывный биогенный ток атомов из живого вещества в косное и обратно” [Вернадский, 1997]. Антагонизм элементов, избирательная толерантность растений по отношению к ним и тому подобные явления, возникающие при взаимодействии живого и косного вещества, идут постоянно и повсюду на поверхности земли. И почвенно-растительный комплекс сибирских лесов, независимо оттого, растут они без вмешательства человека или горят из-за его деятельности, не является исключением.

Авторы благодарят Н. В. Ищук, Л. Д. Иванову и Л. Н. Букрееву и за выполнение аналитических работ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы НИР СО РАН и проекта РФФИ № 14-05-31280-мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

- Азаров С. И. Загрязнение атмосферы ^{137}Cs при лесных пожарах в Чернобыльской зоне // Радиационная биология. Радиоэкология. 1996. Т. 34, № 4. С. 506–515.
- Будыко М. И., Голицын Г. С., Израэль Ю. А. Глобальные климатические катастрофы. М.: Гидрометеозидат, 1986. 159 с.
- Валендик Э. Н. Экологические аспекты лесных пожаров // Сиб. экол. журн. 1996. № 1. С. 1–8.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983. 424 с.
- Вернадский В. И. Размышления натуралиста. Научная мысль как планетарное явление. М.: Наука, 1997. Кн. 2. 192 с.
- Грин Х., Лейн В. Аэрозоли и пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1969. 427 с.
- Данилов-Данильян В. И., Залиханов М. Ч., Лосев К. С. Экологическая безопасность (общие принципы и российский аспект). М.: МППА ВИМПА, 2007. 286 с.
- Ильин В. Б. Биогеохимия и агрохимия Mn, Cu, Mo в южной части Западной Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1973. 302 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
- Ковалев С. И., Маликова И. Н., Аношин Г. Н., Бадмаева Ж. О., Степин А. С. Глобальная и региональная составляющая в атмосферных выпадениях ртути на территории Алтая // Докл. РАН. 1998. Т. 363, № 1. С. 104–106.
- Коломышев В. М. О состоянии охраны лесов от пожаров в Хабаровском крае. Охрана лесов от пожаров в современных условиях: мат-лы. Междунар. науч.-практ. конф. Хабаровск, 27–29 марта 2002 г. Хабаровск: Изд-во КПББ, 2002. С. 6–10.
- Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682–692.
- Малахов С. Г., Махонько Э. П. Выброс токсичных металлов в атмосферу и их накопление в поверхностном слое земли // Успехи химии. 1990. № 59, вып. 11. С. 1777–1798.
- Медников Е. П. Турбулентный перенос и осаждение аэрозолей. М.: Наука, 1984. 179 с.
- Пазухин Э. М., Боровой А. А., Огородников Б. И. Лесной пожар как фактор перераспределения радионуклидов Чернобыльского генезиса в окружающей среде // Радиохимия. 2004. Т. 46, № 1. С. 93–96.
- Процак В. П., Кадыгриб А. М., Йощенко В. И., Левчук С. Е., Лундин С. М. Оценка параметров вторичного переноса радионуклидов вследствие лесных пожаров // Тез. докл. 3 Съезда “Радиобиология, радиоэкология, радиационная безопасность”. Москва, 12–17 окт. 1997 г. Пушино: НЦБ, 1997. С. 365–366.
- Симонова В. И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986. 212 с.
- Радиоактивные лесные пожары // Наука и жизнь, БИНТИ. 2007. № 2. С. 10.
- Федотов П. С., Спиваков Б. Я. Статистические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 7. С. 690–703.
- Червонный М. Г. Охрана лесов. М.: Лесн. пром-сть. 1981. 237 с.
- Щербов Б. Л., Страховенко В. Д., Сухоруков Ф. В. Экогеохимическая роль лесных пожаров в Байкальском регионе // География и природ. ресурсы. 2008. № 2. С. 60–66.
- Щербов Б. Л. Биогеохимические особенности постпирогенных площадей в ленточных борах Западной Сибири // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2011. № 3 (17). С. 41–50.
- Щербов Б. Л. Роль лесной подстилки в миграции химических элементов и искусственных радионуклидов при лесных пожарах в Сибири // Сиб. экол. журн. 2012. № 2. С. 253–265 [Shcherbov B. L. The Role of Forest Floor in Migration of Metals and Artificial Nuclides during Forest Fires in Siberia // Contemporary Problems of Ecology. 2012. Vol. 5, N 2. P. 191–199].
- Ягодин Б. А., Троицкая Г. Н., Генерозова И. П., Савич М. С., Овчаренко Г. А. Кобальт в метаболизме растений // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. М.: Наука, 1974. С. 329–337.
- Anju M., Banerjee D. K. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings // Chemosphere. 2010. Vol. 78. P. 1393–1402.
- Bogush A. A., Lazareva E. V. Behavior of heavy metals in sulfide mine and bottom sediment (Salair, Kemerovo region, Russia) // Environ. Earth Sci. 2011. N 64. P. 1293–1302.
- Dold B. Speciation of all the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste // J. Geochem. Exploration. 2003. Vol. 80. P. 55–68.
- Dold B., Fontbote L. F. Mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile // Chem. Geol. 2002. Vol. 189, N 3–4. P. 135–163.
- Fanfani I., Zuddas P., Chessa A. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering // J. Geochem. Exploration. 1997. Vol. 58. P. 241–248.
- Foy C. D., Chaney R. L., Quirk J. P. The physiology of metal toxicity in plants // Ann. Rev. Physiol. 1978. N 29. P. 511–520.
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures // Trends Anal. Chem. 2002. Vol. 21, N 6–7. P. 451–467.
- Jong T., Parry D. L. Heavy metal speciation in solid-phase materials from a bacterial sulfate reducing bioreactor using sequential extraction procedure combined with acid volatile sulfide analysis // J. Environ. Monit. 2004. Vol. 6. P. 278–285.
- Kloke A. Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil // Paper presented at United Nations–ESE Symp. On Effects of Air-borne Pollution on Vegetation. Warsaw, 1979, August 20. P. 192.
- Lujanene G., Jankunaite D., Ogorodnikov V. I., Luanas V. Speciation of radionuclides in soil (the influence of high temperature) // Environ. Phys. 1997. Vol. 19, N 2. P. 21–25.
- McLaren R. G., Crawford D. W. Studies on soil copper I. The fraction of copper in soils // Eur. J. Soil Sci. 1973. Vol. 4, N 4. P. 172–181.

Mishra D., Kar M. Nickel in Plant and metabolism // Bot. Rev. 1974. N 40. P. 395.

Shcherbov B. L., Lazareva E. V. Migration Factors of Radionuclides and Heavy Metals during Forest Fires in Siberia // Adv. Environ Res. 2010. Vol. 4. P. 125–143.

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. Voo. 51. P. 844–851.

Ure A. M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications // Sci. Total Environ. 1996. Vol. 178, N 3. P. 178.

Change of Heavy Metals Speciation in Soil-Vegetation Cover After a Forest Fire

B. L. SHCHERBOV, E. V. LAZAREVA, V. V. BUDASHKINA, I. N. MYAGKAIA, I. S. ZHURKOVA

*Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
630090, Novosibirsk, Acad. Koptiyuga ave., 3
E-mail: ris@igm.nsc.ru*

Forest fires are the cause of migration of many chemical compounds and elements, among which a separate role, in regard to ecology, belongs to heavy metals. Many of them (Hg, Cd, Pb and others) actively migrate together with smoke plumes. In some cases, atmospheric emissions may reach to 50 % of their initial content in combustible forest materials. The processes of combustion, removal and deposition of chemical elements in new places are accompanied by a rise of bioavailable speciation, which reflects in the change of biochemical indices of soil-vegetation cover after fires.

Key words: forest fires, migration, heavy metals, speciation.