

**Анализ результатов экологического мониторинга
в районе расположения объекта по уничтожению люизита
в г. Камбарка Удмуртской Республики
с учётом моделей поведения загрязняющих веществ в почве**

©2013. В. Г. Петров¹, д.х.н., зав. лабораторией, М. А. Шумилова¹, к.х.н., с.н.с.,
Н. Д. Смолина², руководитель, О. С. Набокова², гл. специалист,

¹Институт механики УрО РАН,

²Региональный центр по контролю и мониторингу в Удмуртской Республике,

e-mail: petrov@udman.ru, ninas2905@yandex.ru

Рассмотрены результаты мониторинга объекта по уничтожению люизита в г. Камбарка Удмуртской Республики с учётом возможного поведения загрязняющих веществ в почве. На основании лабораторных исследований показано, что загрязнение арсенитом натрия стремится к делокализации при воздействии атмосферных осадков в виде дождя, в отличие от оксидов тяжёлых металлов. Рассмотрены возможные механизмы делокализации хорошо растворимых загрязняющих веществ с учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков в почве. Сделано заключение о необходимости совершенствования системы мониторинга для таких веществ.

Results of monitoring of lewisite destruction plant in the town of Kambarka of the Udmurt Republic are considered, taking into account possible behaviour of polluting substances in soil. On the basis of laboratory research it is shown that pollution with sodium arsenite aspires to delocalization at atmospheric influence in the form of rain, unlike pollution with oxides of some heavy metals. Possible mechanisms of delocalization of well soluble polluting substances are considered taking into account filtration of atmospheric precipitation in soil. The conclusion is made that it is necessary to perfection the system of monitoring for such substances.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, поведение в почве, особенности

Keywords: polluting substances, behaviour in soil, features

Методы мониторинга, как правило, не учитывают особенностей поведения загрязняющих веществ (ЗВ) в окружающей среде. Их индивидуальной особенностью, с точки зрения воздействия на окружающую среду, является значение допустимой концентрации. Тем не менее каждое ЗВ имеет свои физико-химические особенности, которые влияют, в частности, на его способность к локализации и делокализации в почвах. Основным условием накопления ЗВ в почве являются сорбционные процессы в почвенном поглощающем комплексе (ППК), имеющем катионообменную и анионообменную ёмкость. В соответствии с этим можно заключить, что поведение катионных и анионных форм ЗВ в почвах различаются. Почвы также различаются особенностями фильтрации атмосферных осадков через поверхностный слой, что сказывается на кинетике и механизме распределения ЗВ в почве.

Целью представленной работы являлась предположительная интерпретация результатов мониторинга объекта по уничтожению люизита в г. Камбарка с учётом поведенческих

моделей ЗВ в загрязнённом поверхностном слое почвы. Для осуществления данной цели были проведены лабораторные испытания в условиях прямой задачи воздействия химических веществ при моделировании загрязнения образцов почвы арсенитом натрия, который образуется при разложении люизита методом щелочного гидролиза, и оксидами некоторых тяжёлых металлов (ТМ) при моделировании воздействия выбросов металлургических производств. Лабораторные исследования проводились в рамках НИР по теме «Разработка новых принципов экологического мониторинга территорий и контроля опасных производств, обезвреживания и утилизации техногенных отходов», № гос. рег. 01201356427.

Объекты и методы

Все химические анализы почвенных образцов в районе объекта по уничтожению химического оружия (УХО) в г. Камбарка, проводимые с целью мониторинга окружающей среды в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) и в зоне защитных мероприятий (ЗЗМ), осуществля-

лись в Центральной экоаналитической лаборатории (ЦЭАЛ) Регионального центра государственного экологического контроля и мониторинга (РЦ ГЭКиМ) по Удмуртской Республике с использованием методик, разработанных Федеральным государственным учреждением «Государственный научно-исследовательский институт промышленной экологии» (ФГУ ГосНИИЭНП, г. Саратов).

Отбор, консервация, хранение и транспортировка почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89. Участки отбора проб располагались по 16 секторам на расстояниях, приблизительно в 2, 3, 5 и 11 км от источника загрязнения (объекта УХО). В пункте отбора проб почвы выбирался наиболее типичный по ландшафту участок. Отбор проводился методом «конверта» с почвенного горизонта глубиной в 10 см. Пять точечных проб сыпались на полиэтиленовую пленку для получения смешанной пробы. Смешанная проба тщательно перемешивалась, из неё удалялись корни, камни и другие посторонние включения, после чего в полиэтиленовый пакет отбиралась средняя проба массой около 1 кг. Пакет маркировался, оформлялся акт отбора пробы.

Перед проведением химического анализа почвенные образцы сушились до воздушно-сухого состояния и измельчались до 0,71 микрона. Анализ проб почвы на тяжёлые металлы (ТМ) осуществляли на рентгенофлуоресцентных Спектросканах «МАКС GFIE (S)» и «МАКС GFIE (P)» [1].

Лабораторные исследования были проведены после работ по уничтожению люизита. Для изучения подвижности ЗВ в почвах нами был создан лабораторный стенд. Стенд представляет собой конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. В колонки помещается образец почвы, и проводится его загрязнение, затем через загрязнённый образец пропускается из дозирующего устройства дистиллированная вода. В нижней части колонки устанавливается фильтрующее устройство и отбираются фракции воды, прошедшей через загрязнённый образец. Стенд моделирует воздействие атмосферных осадков в виде дождя на верхнюю загрязнённую часть почвы. Определяется скорость прохождения и объём пропущенной воды через загрязнённый образец. В отобранных фракциях определяли содержание загрязняющего вещества. Загрязнение образцов почвы проводили арсеном натрия, при моделировании воздействия

объекта УХО [2, 3], а также оксидами некоторых ТМ – при моделировании воздействия пыли металлургических предприятий [4, 5]. Количество вносимого загрязняющего вещества было кратным значениям ПДК почв [6]. Определение мышьяка и ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на приборе «Shimadzu»-AA7000, рассчитывали степень выделения ЗВ из почвы, кинетические параметры процесса и период полувыведения с учётом интенсивности воздействия атмосферных осадков в регионе [7, 8]. Для исследования использовались химические вещества марки «ОСЧ». NaAsO₂ для лабораторных исследований был получен из Карагандинского химико-технологического института (Республика Казахстан).

Результаты и обсуждение

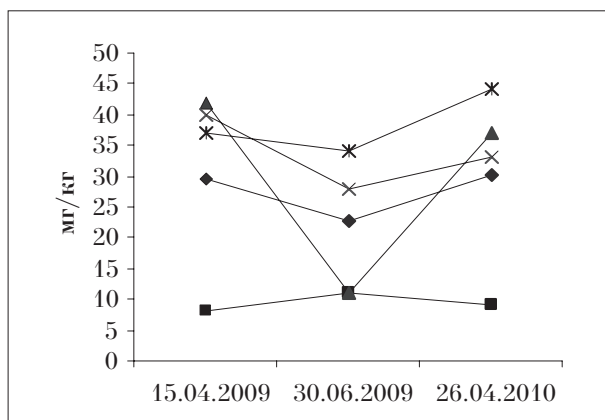
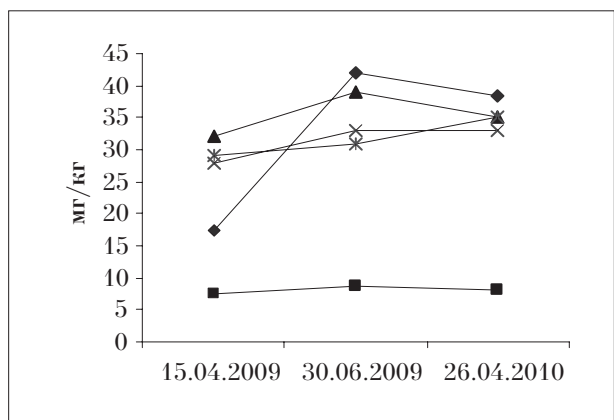
Результаты мониторинга объекта по уничтожению люизита.

В качестве примера можно рассмотреть результаты мониторинга объекта по УХО в 2006–2009 гг. В ходе работ по уничтожению люизита РЦ ГЭКиМ по УР было сделано несколько тысяч анализов ЗВ в образцах почвы в ЗЗМ и собран большой массив данных [1]. Целью настоящей работы не является обсуждение этих результатов, а, как было сказано выше, проводится анализ полученных результатов с учётом возможных моделей поведения ЗВ в почве. Поэтому выбор участков и дат мониторинга для характеристики динамики поведения ЗВ в верхнем слое почвы является случайным.

Различия в поведении ионов в почве представлены графически на рисунках 1–4, которые характеризуют динамику изменения концентрации ряда ТМ в образцах, взятых в ЗЗМ предприятия по УХО. Содержание мышьяка в почвах в абсолютных значениях отличается от содержания других ТМ. Это может быть, в первую очередь, связано с различием сорбированных форм ТМ: мышьяк находится в анионных формах, в форме арсенитов или арсенатов, в то время как другие ТМ в основном в катионных. При этом ёмкость ППК почв по катионным формам существенно выше (с учётом суммы всех ЗВ), чем по анионным.

Лабораторные исследования подвижности ЗВ в почвах.

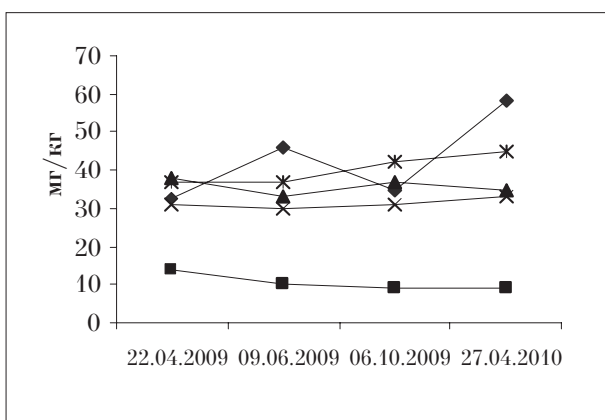
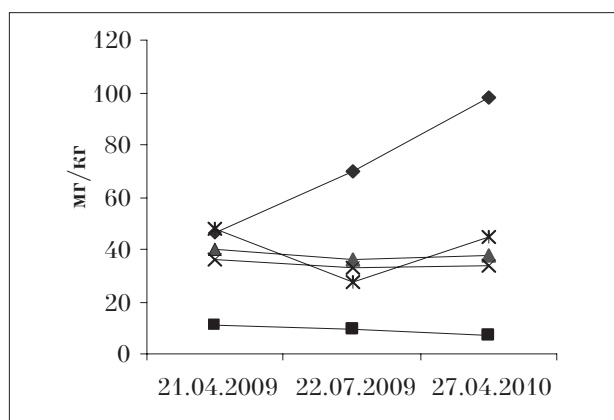
В таблице приведены результаты исследования подвижности ЗВ в почве, из которых видно, что подвижность арсенита натрия значительно выше, чем оксидов ТМ при воз-



—◆— Zn —▲— Cu —*— V
—■— As —×— Ni

Рис. 1. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №5 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Рис. 2. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №9 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке



—◆— Zn —▲— Cu —*— V
—■— As —×— Ni

Рис. 3. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №24 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Рис. 4. Динамика содержания ТМ в почвенном образце №33 ЗЗМ объекта УХО в г.Камбарке

Таблица

Константы скорости выделения и период полувыведения ЗВ из почвы (речной песок), полученные на лабораторном стенде

ЗВ, порядок процесса – n	Константа скорости		Период полувыведения, лет (α= 0,5)
	Загрязнение образца, ПДК	k_d, c^{-1}	
CuO n~ 1	10	$1,238 \cdot 10^{-9}$	32
	100	$5,836 \cdot 10^{-10}$	69
Cr ₂ O ₃ n~ 1	10	$7,791 \cdot 10^{-10}$	51
	100	$1,558 \cdot 10^{-10}$	257
CdO n~ 1	10	—	—
	100	$4,533 \cdot 10^{-11}$	885
NaAsO ₂ n~ 2	10	$4,449 \cdot 10^{-7}$	1,19
	100	$1,017 \cdot 10^{-5}$	0,05

Примечание: k_d – константа скорости процесса выделения ЗВ из загрязнённого слоя почвы, которая характеризует кинетику растворения вещества, его диффузию в объём фильтрата и сорбцию ППК, (c^{-1}); α – степень выделения вещества из загрязнённого слоя; n – порядок кинетического уравнения [7].

действии атмосферных осадков, что связано, в первую очередь, с его высокой растворимостью в воде. Методология расчёта кинетических характеристик для лабораторного стенда приведена в работе [7].

С целью изучения подвижности арсенита натрия в почвах Камбарского района на стенде были проведены испытания для этих видов почв. Различные виды почв Камбарского района были предоставлены РЦ ГЭКиМ по Удмуртской Республике. Почвы можно характеризовать как песчаные с различным содержанием гумуса от 1 до 3% масс. [9]. Загрязнение почв проводили арсенитом натрия в значениях 12,5 и 25 ПДК по мышьяку. На рисунках 5 и 6 приведены зависимости степени выделения CuO , Cr_2O_3 от объёма пропущенной воды для песчаного образца при загрязнении 10 и 100 ПДК по металлу. На рисунке 7 приведе-

ны зависимости степени выделения NaAsO_2 от объёма пропущенной воды для одного из образцов почвы Камбарского района, полученные в лабораторных условиях на экспериментальном стенде.

В результате анализа полученных данных установлено, что имеется зависимость наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 из загрязнённого слоя почвы от содержания гумуса. Увеличение содержания гумуса в почве снижает константу скорости выделения арсенита натрия при одинаковых условиях эксперимента. На рисунке 8 приведена зависимость значений наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 для образцов почвы Камбарского района от различного содержания гумуса при загрязнении 12,5 и 25 ПДК по As. Подвижность арсенита натрия в почвах Камбарского района близка к значениям для

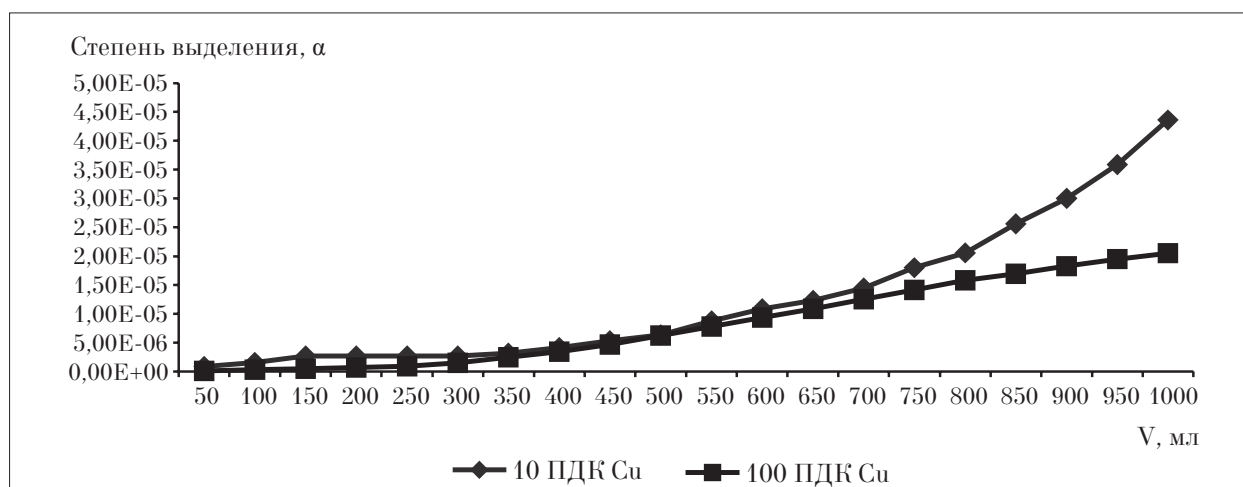


Рис. 5. Зависимость степени выделения меди α (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы (речной песок), при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с

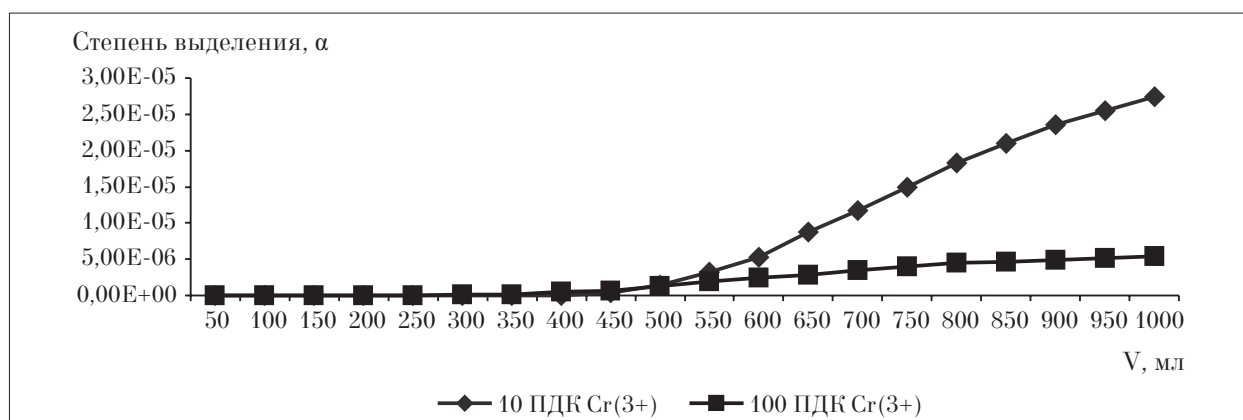


Рис. 6. Зависимость степени выделения хрома (3+) α (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы (речной песок), при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с

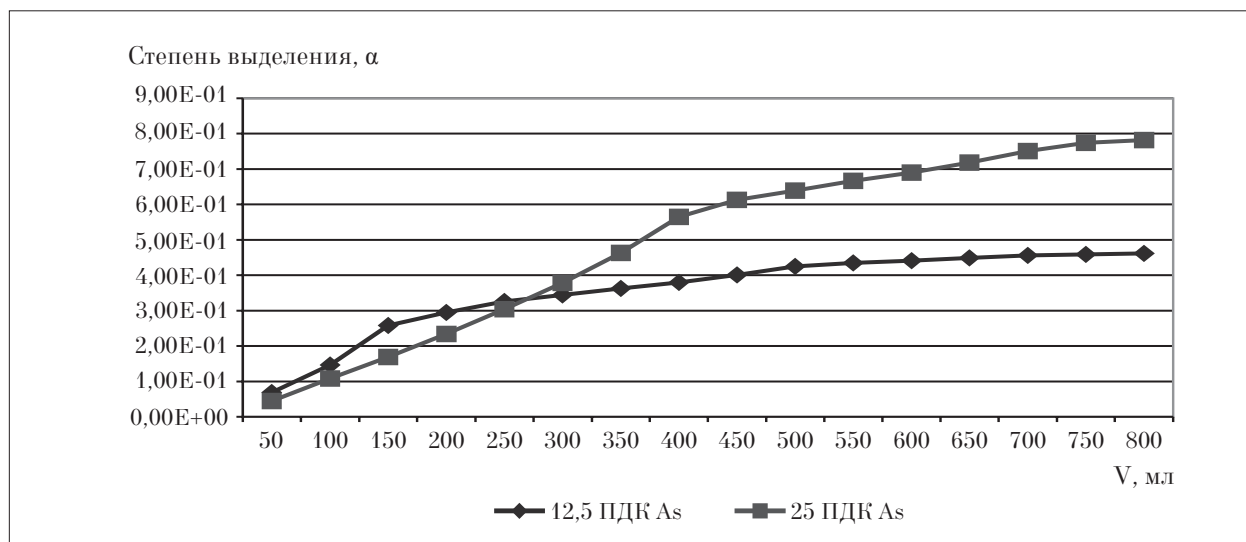


Рис. 7. Зависимость степени выделения α NaAsO_2 (в долях от исходного содержания) от объёма воды – V (мл), пропущенной через образец почвы Камбарского района, при скорости фильтрации воды через загрязнённый слой почвы $\omega \sim 6,94 \cdot 10^{-3}$ мл/с. Почва песчаная, содержание гумуса 2,22% масс. на сух. в-во

песка, полученным нами ранее [5], что следует учитывать при санации загрязнённых территорий и мониторинге воздействия ЗВ.

При анализе особенностей поведения ЗВ в почве видно, что загрязнение оксидами ТМ стремится к локализации в почве, в то время как загрязнение арсенитом натрия, вследствие его высокой растворимости, стремится к делокализации. С учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков через почву можно предложить схемы механизмов делокализации ЗВ в почве. На рисунке 9 изображены некоторые возможные механизмы делокализации ЗВ в почве при воздействии атмосферных осадков в виде дождя и с учётом фильтрации их через слой почвы [10, 11]. Анализ ме-

ханизмов делокализации проведён на основе уравнения фильтрации [12]. Применительно к фильтрации атмосферных осадков через загрязнённый слой почвы, в общем, его смысл заключается в том, что при одной и той же движущей силе процесса фильтрации – атмосферном давлении с увеличением сопротивления фильтрации почвенного слоя (песчаные почвы, суглинки, глинозем и т. д.) для одного и того же объёма выпавших осадков площадь фильтрации увеличивается. Диффузия растворённого ЗВ в объёме фильтрата определяет механизм его делокализации.

На рисунке 9 механизм делокализации ЗВ «1» предполагает, что скорость поступления осадков – W сопоставима со скоростью фильтрации – ω , ($W \sim \omega$). Такое возможно для почв с низким сопротивлением фильтрации, например, для песка и песчаных почв. В этом случае ЗВ, растворяясь, уходит вместе с атмосферными осадками в глубокие слои почвы и может попадать в подземные воды и мигрировать с ними.

Механизм «2» предполагает, что скорость поступления осадков незначительно выше скорости фильтрации ($W > \omega$), что возможно при более высоких значениях сопротивления фильтрации для почв или при низких скоростях W. В этом случае ЗВ, растворяясь, мигрирует как в нижние слои почвы и подземные воды, так и делокализуется в толще почвы.

Механизм «3» предполагает, что $W \gg \omega$. В этом случае возможны следующие поведенческие сценарии для ЗВ:

«За» – ЗВ, растворяясь, мигрирует в толщу почвы на различные уровни;

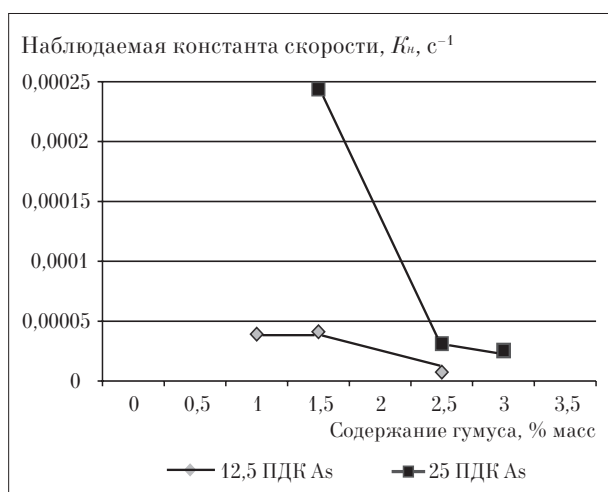


Рис. 8. Зависимость наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO_2 от содержания гумуса для почв Камбарского района

«Зб» – ЗВ делокализуется в верхних слоях почвы. В этом случае сопротивление фильтрации почвы выше, чем для случая «За»;

«Зв» – ЗВ делокализуется по поверхности почвы или смывается поверхностными водами. В этом случае фильтрации через почву практически не происходит, сопротивление фильтрации почвы стремится к ∞ . Такое возможно на глинистых, каменистых и промерзших почвах;

«Зг» – имеется, в связи с неровностью местности, градиент приложения движущей силы фильтрации. В этом случае делокализация ЗВ осуществляется в сторону наименьшего гидравлического сопротивления по механизмам «За»–«Зв».

Механизмы делокализации с учётом особенностей фильтрации атмосферных осадков через загрязнённый слой почвы тем не менее не учитывают сорбционных процессов в почвах, что определяется катионно-анионной обменной ёмкостью ППК.

Таким образом, можно сделать заключение, что для получения объективной картины техногенного воздействия методология про-

ведения мониторинга ЗВ, которые стремятся к делокализации вследствие, например, высокой растворимости, должна отличаться от правил проведения мониторинга локализованных загрязнений. В этом случае необходимы анализ особенностей поведения ЗВ в природных объектах и разработка способов мониторинга с учётом этих особенностей. Помимо приведённого примера полученное заключение может быть отнесено к загрязнению растворимыми солями хрома (6+), загрязнению изотопами цезия, в частности цезия-137, в атомной энергетике и промышленности и другими видами опасных растворимых ЗВ [13].

Выводы

1. При мониторинге объекта по уничтожению люизита установлено, что характер поведения соединений мышьяка в почвах отличается от характера поведения других ЗВ, таких как ТМ. Это, вероятно, объясняется различием форм ЗВ: мышьяк находится в анионных формах, в то время как ТМ – в катионных.

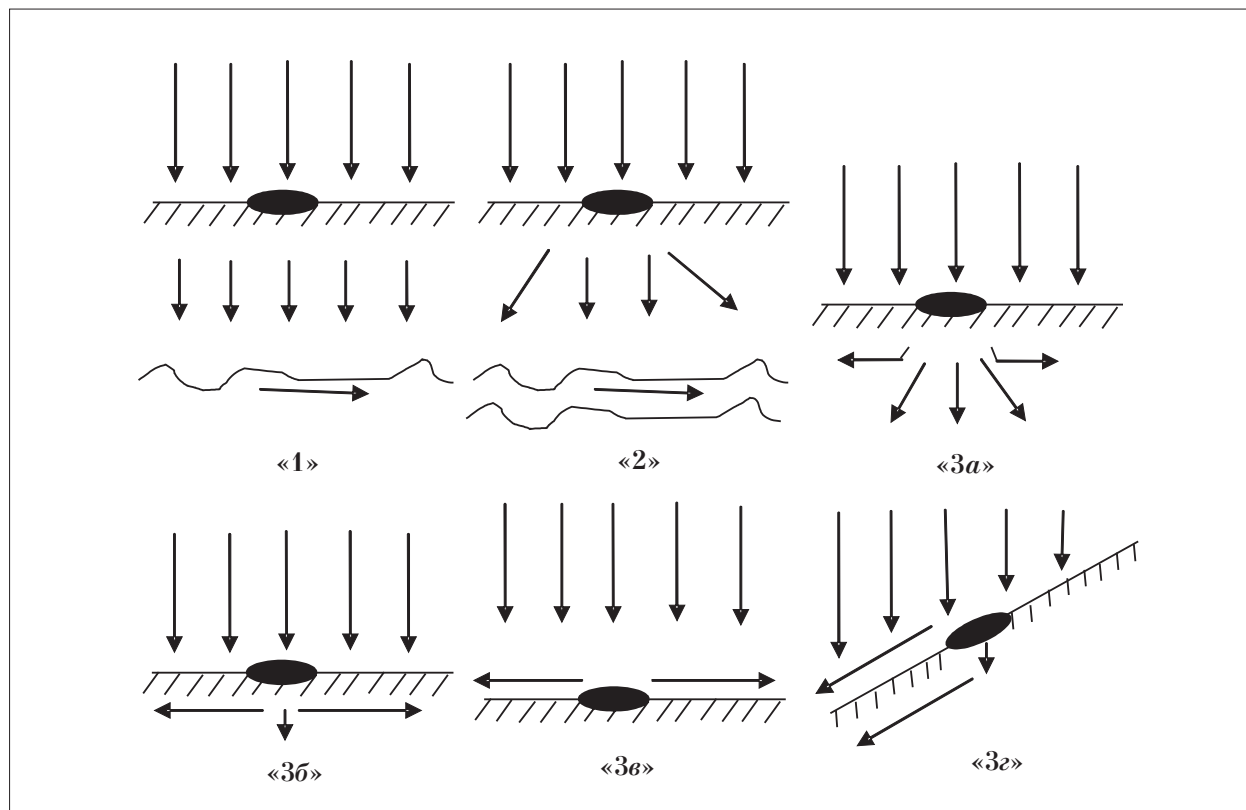


Рис. 9. Возможные механизмы делокализации ЗВ при условии: 1) скорость поступления осадков – W на единицу площади почвы сопоставима со скоростью фильтрации – ω ($W \sim \omega$) – «1»; 2) скорость поступления осадков выше скорости фильтрации ($W > \omega$) – «2»; 3) скорость поступления осадков значительно выше скорости фильтрации ($W \gg \omega$) – «3а» – делокализация ЗВ в почвенном слое; «3б» – делокализация в приповерхностном слое почвы; «3в» – делокализация на поверхности почвы; «3г» – делокализация с особенностью рельефа местности

2. В ходе лабораторных испытаний установлено, что загрязнение арсенитом натрия, который является продуктом разложения люизита, стремится к делокализации в условиях воздействия атмосферных осадков в виде дождя, в то время как оксиды ТМ находятся в локализованном состоянии.

3. Учёт особенностей поведения ЗВ в окружающей среде требует совершенствования подходов к мониторингу опасных промышленных объектов и санации загрязнённых территорий.

Литература

1. Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г., Фризоргер Г.Г. О некоторых особенностях поведения соединений мышьяка при мониторинге объекта по уничтожению люизита // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2011. Вып. 1. С. 125–129.

2. Умяров И.А., Кузнецов Б.А., Кротович И.Н. и др. Методы уничтожения и утилизации запасов люизита и иприта // РХЖ. 1993. Т.37. № 3. С. 25–29.

3. Петрунин В.А., Баранов Ю.И., Кузнецов Б.А. и др. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. № 4. С. 15–17.

4. Харалдина Е.А., Петров В.Г., Шумилова М.А., Сергеев А.А. Подвижность в почве оксидов некоторых тяжёлых металлов при моделировании техногенного воздействия металлургических производств // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 2. С. 78–82.

5. Петров В.Г., Шумилова М.А., Харалдина Е.А., Сергеев А.А. Определение параметров подвижности в почве для оксидов некоторых тяжёлых металлов //

Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 3. С. 430–435.

6. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: ГосСтандарт, 1983.

7. Петров В.Г., Шумилова М.А. Способ изучения в лабораторных условиях подвижности техногенных загрязнений в почве // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 2. С. 257–260.

8. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С., Лебедева М.Г. Совершенствование методов контроля продуктов техногенеза при мониторинге объектов уничтожения химического оружия // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 4. С. 63–66.

9. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С. Оценка удерживающей способности почв Камбарского района для арсенита натрия // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2013. Вып. 1. С. 11–16.

10. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров Г.Я. Влияние особенностей фильтрации атмосферных осадков через почву на механизм делокализации некоторых загрязнителей // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 3. С. 69–73.

11. Петров В.Г., Петров Г.Я., Шумилова М.А., Эсенкулова С.В. Определение удельного объёмного сопротивления фильтрации для почвенных образцов // Вестник Удмуртского университета. Серия: Физика, химия. 2012. Вып. 3. С. 56–59.

12. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1. Теоретические основы процессов химической технологии. М.: Химия, 1995. 400 с.

13. Petrov V.G., Shumilova M.A., Trubachev A.V., Nabokova O.S., Kharaldina Y.A. New approaches to the organization of the control of pollution on object on destruction of the chemical weapon and other dangerous industrial enterprises // Proceedings of CBMTS-IX: Int. Symposium. Switzerland, Spiez, 2012, CD-ROM. P.S. 34. 5 p.