

УДК: 623.459:504.054:661.718

Изучение подвижности арсенита натрия в некоторых образцах почвы при моделировании воздействия атмосферных осадков в виде дождя

© 2013. В. Г. Петров¹, д.х.н., зав. лабораторией, М. А. Шумилова¹, к.х.н., доцент, с.н.с.,
 О. С. Набокова², гл. специалист, Н. Д. Смолина², руководитель,
¹Институт механики УрО РАН,
²Региональный центр по контролю и мониторингу в Удмуртской Республике,
 e-mail: ipm@mail.ru, ninas2905@yandex.ru

В лабораторных условиях проведены исследования подвижности в почве арсенита натрия, который образуется в результате уничтожения мышьяксодержащих отравляющих веществ. Установлено, что при моделировании воздействия атмосферных осадков в виде дождя загрязнение в почве стремится к делокализации. Установлена связь между скоростью выделения арсенита натрия из загрязнённого слоя почвы и содержания в ней гумуса. Это следует учитывать при организации работ по санации загрязнённых территорий и при мониторинге техногенного воздействия.

In laboratory studies of sodium arsenite mobility in soil were conducted, which result from the destruction of the arsenic-containing toxic substances. It is found out that at modeling the effects of precipitation in the form of rain, pollution of the soil tends to delocalization. The connection is stated between the release rate of sodium arsenite from contaminated soil and the amount of humus in the soil. This should be considered in the organization of work on rehabilitation of contaminated areas and of monitoring of anthropogenic impact.

Ключевые слова: арсенит натрия, загрязнение почвы

Keywords: sodium arsenite, soil contamination

Введение

Техногенное воздействие арсенита натрия на почву могло происходить в период работы по уничтожению люизита в г. Камбарке Удмуртской Республики в 2006-2009 гг., так как он является продуктом разложения этого отравляющего вещества (ОВ) методом щелочного гидролиза [1, 2]. Это требует особого внимания, т.к. арсенит натрия является одним из наиболее токсичных и растворимых соединений мышьяка [3–5].

Изучению поведения соединений мышьяка (As) в природных условиях посвящено немало работ [6–9], в которых авторы исследуют процессы их трансформации и миграции, адсорбции и десорбции и т.д. При исследовании влияния свойств почв на процесс сорбции As(III) получено уравнение регрессии, связывающее их со значениями коэффициента Фрейндлиха [6]. Влияние окислительно-восстановительного потенциала среды и величины pH изучалось в работах [7, 8], где отмечена разница в сорбционных процессах для арсенит- и арсенат-ионов в почвах. Процессы миграции и аккумуляции соединений мышьяка в почвах северотаёжной зоны рассмотрены в работе [9]. Однако изучение поведения арсенита натрия в природных

ландшафтах в литературных источниках отсутствует. Поскольку эта соль является конечным продуктом разложения люизита, это и обуславливает повышенный научный интерес к особенностям его поведения в почвах, типичных для региона расположения объекта по уничтожению химического оружия (УХО).

В связи с этим целью представленной работы было исследование в лабораторных условиях подвижности арсенита натрия в образцах типичных региональных почв в рамках разработанной нами кинетической модели. Данная модель была разработана нами для воздействия атмосферных осадков в виде дождя на верхний загрязнённый слой почвы [10], в результате этого были получены данные, которые характеризуют индивидуальное поведение вещества с учётом особенностей загрязнённой почвы. Полученные данные позволяют разработать практические рекомендации по мониторингу техногенного воздействия, а также по санации территорий, загрязнённых в ходе работ по УХО.

В статье приведены результаты исследования подвижности в почвах арсенита натрия в условиях прямой задачи, когда в почву вводится известное количество загрязняющего вещества (ЗВ) и исследуется его подвижность в загрязнённом слое [10]. При этом известно само

ЗВ, имеется характеристика почвы, в частности содержание гумуса, а также моделируется или устанавливается природное воздействие.

Материалы и методы

Подвижность арсенита натрия в почве в лабораторных условиях изучалась на экспериментальном стенде [10], который представляет конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. С помощью стенда моделировали воздействие атмосферных осадков в виде дождя на верхнюю загрязнённую часть почвы. Определяли скорость прохождения и объём пропущенной воды через загрязнённый образец, исследования проводили при комнатной температуре. Для расчёта констант скорости выделения арсенита натрия в воду использовали элементы теории гетерогенных химических процессов [11], а также разработанный специально для экспериментального стенда способ расчёта кинетики такого процесса [10, 12]. Полученные в результате эксперимента растворы с высоким содержанием арсенита натрия обезвреживались за счёт выделения низкотоксичного сульфида мышьяка [13].

В ходе исследований использовались различные образцы почвы, типичные для региона, отличающиеся по содержанию гумуса. Различные виды почв Камбарского района были предоставлены Региональным центром по контролю и мониторингу в Удмуртской Республике. Арсенит натрия – NaAsO₂, марки «о.с.ч.», был получен из Карагандинского химико-технологического института (Республика Казахстан). Загрязнение почв проводили различным количеством NaAsO₂, кратным величине ПДК (ПДК As = 2,0 мг/кг воздушно-сухой почвы [4]). В таблице 1 приведены некоторые характеристики исследованных образцов региональных почв.

Определение мышьяка в растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектро-

фотометрии на приборе «Shimadzu» – AA7000. Измерение pH осуществляли на иономере «И-120М». Содержание гумуса в почвенных образцах проводили по общепринятой методике [14].

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены зависимости степени выделения NaAsO₂ из некоторых образцов почв, характерных для региона, полученные в лабораторных условиях на экспериментальном стенде.

Для экспериментального стенда наблюдаемую константу скорости процесса выделения ЗВ из образца почвы можно рассчитать при интегрировании формулы:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{\kappa_n}{\omega} dV, \tag{1}$$

где α – количество выделенного из почвы загрязнителя в долях от исходного содержания, κ_n – наблюдаемая константа скорости выделения ЗВ из почвы, ω – значение расхода подаваемой на загрязнённый образец воды или скорость прохождения воды через загрязнённый образец (скорость фильтрации), n – порядок взаимодействия, V – объём подаваемой воды.

Значение порядка взаимодействия можно определить по формуле:

$$\frac{V_1 \omega_2}{V_2 \omega_1} = \left(\frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} \right)^{n-1}, \tag{2}$$

где V_1, V_2 – объёмы воды, пропущенной через почвенные образцы с разным исходным содержанием ЗВ $C_{0,1}, C_{0,2}$, при которых будет выделено одно и то же количество вещества в долях от исходного содержания – α ; при расходе воды – ω_1, ω_2 .

В таблице 2 приведены данные по расчёту порядка скорости выделения NaAsO₂ из различных образцов почвы. Как видно из таблицы 2,

Таблица 1

Характеристика исследованных образцов почв

Образец почвы	Район отбора	Содержание гумуса, %	pH водной вытяжки	Насыпная плотность, кг. сух/м ³	Удельное объёмное сопротивление фильтрации, М ⁻²
1	Камбарский	1,00	5,64	1312	1,27·10 ¹¹
2	Камбарский	2,22	5,74	1158	3,35·10 ¹¹
3	Камбарский	1,73	5,83	1177	1,73·10 ¹¹
4	Алнашский	3,73	7,30	1076	2,87·10 ¹¹
5	Агрызский	5,96	7,39	1115	5,66·10 ¹²
6	Малопургинский	2,55	7,22	1103	1,80·10 ¹¹

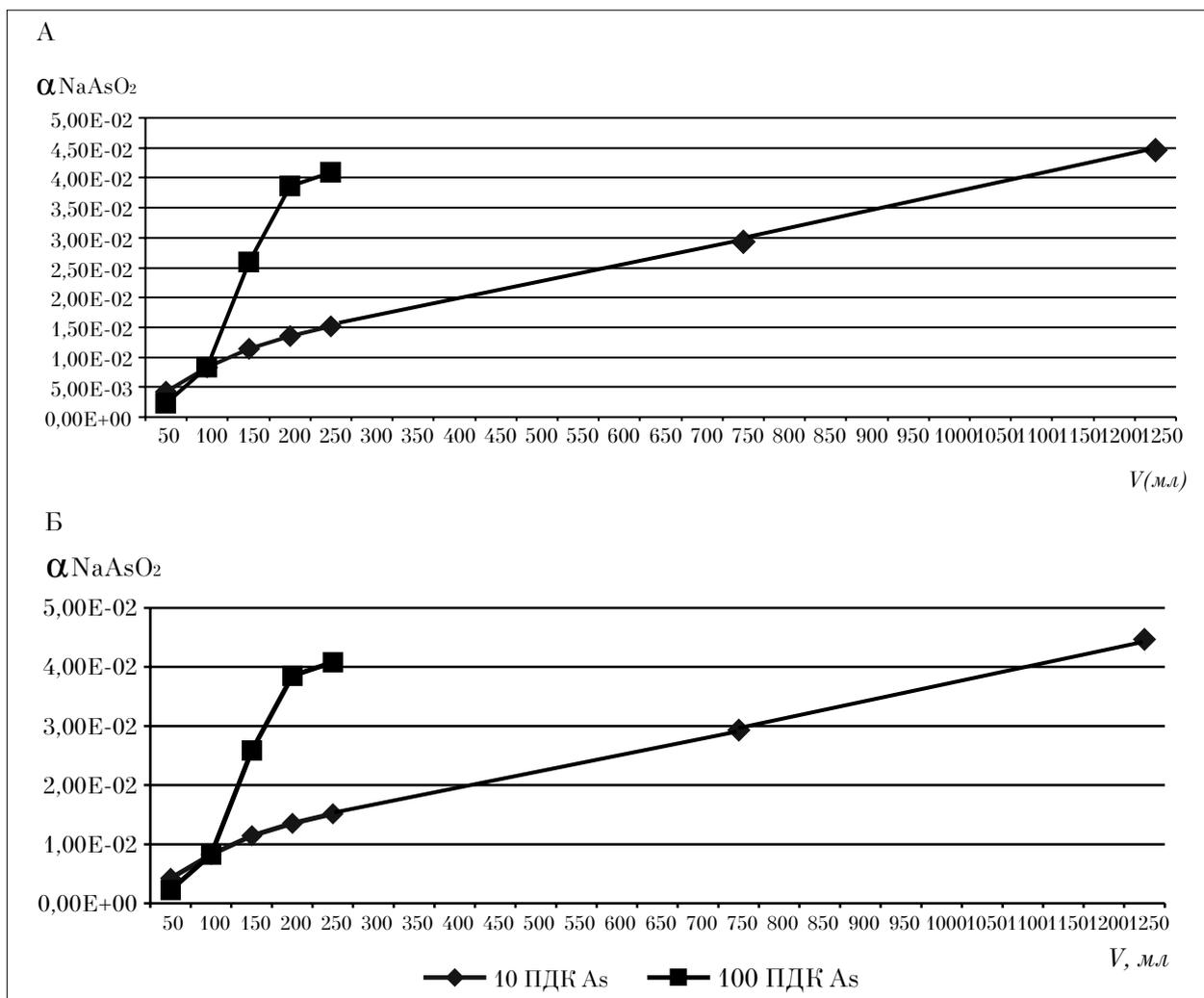


Рис. 1. Зависимость степени выделения α NaAsO₂ (в долях от исходного содержания) от объёма пропущенной воды – V (мл):
 А) через образец почвы № 4 при скорости фильтрации воды $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с;
 Б) через образец почвы №6 при скорости фильтрации воды $\omega \sim 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с

Таблица 2

Порядок выделения NaAsO₂ из загрязнённых образцов почвы

Номер образца почвы	α , доля от исходного содержания NaAsO ₂	n
2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	1,400
	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,520
	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,800
4	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,509
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	1,587
	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,632
6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,620
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,693
	$3,0 \cdot 10^{-2}$	1,903

для всех образцов почвы порядок скорости выделения NaAsO₂ близок ко второму, что отличается от порядка выделения для оксидов тяжёлых металлов, который близок к первому [15]. Таким образом, из формулы (1) для

второго порядка при интегрировании от 0 до α и от 0 до V получим следующее выражение для определения наблюдаемой константы скорости выделения NaAsO₂ из загрязнённых образцов почвы:

Таблица 3

Константы скорости выделения NaAsO_2 из загрязнённых образцов почвы

Номер образца почвы	Район отбора	Почва	Содержание гумуса, %	Загрязнение, ПДК по As	k_n, c^{-1}
1	Камбарский	песчаная	1,00%	12,5	$3,912 \cdot 10^{-5}$
2	Камбарский	песчаная	2,22%	12,5 25	$7,453 \cdot 10^{-6}$ $3,117 \cdot 10^{-5}$
3	Камбарский	песчаная	1,73%	12,5	$4,124 \cdot 10^{-5}$
4	Алнашский	дерново-карбонатная	3,73%	10 100	$1,733 \cdot 10^{-7}$ $7,880 \cdot 10^{-7}$
5	Агрызский	тёмно-серая лесная	5,96%	10 100	$1,677 \cdot 10^{-7}$ $2,772 \cdot 10^{-6}$
6	Мало-Пургинский	дерново-подзолистая	2,55%	10 100	$1,770 \cdot 10^{-7}$ $1,776 \cdot 10^{-6}$

$$k_n = \frac{\omega}{V} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (3)$$

В таблице 3 приведены результаты расчёта констант скорости выделения NaAsO_2 из загрязнённых образцов почвы. Наблюдается зависимость вычисленной 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. Анализ данных таблицы 3 показывает, что подвижность арсенита натрия в почвах Камбарского района близка к значениям для песка, полученным нами ранее [12], что следует учитывать при санации загрязнённых территорий и мониторинге воздействия ЗВ.

Величина рН почвенного фильтрата имеет тенденцию к некоторому возрастанию (рис. 2),

что также может быть обусловлено разными процессами, например, частичным гидролизом арсенита натрия или обменными реакциями в почвах.

Выводы

Изучено поведение арсенита натрия как ЗВ в почвах в лабораторных условиях. Установлено, что это соединение обладает повышенной подвижностью при воздействии атмосферных осадков, и загрязнение стремится к делокализации. Данные процессы следует учитывать при экологическом мониторинге воздействия промышленных объектов и при санации загрязнённых территорий. Определено влияние содержания гумуса на параметры подвижности NaAsO_2 в загрязнённом слое почвы, увеличение содержания гумуса снижает подвижность ЗВ.

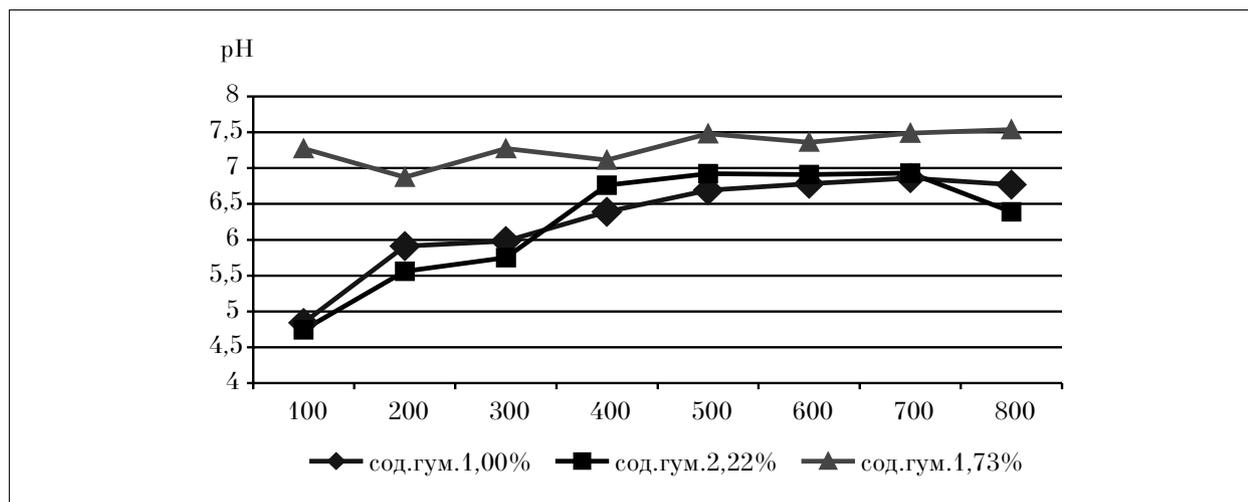


Рис. 2. Значение рН фильтрата после прохождения через загрязнённые почвенные образцы Камбарского района с различным содержанием гумуса, скорость фильтрации воды через загрязнённый образец $\sim 6,94 \cdot 10^{-3}$ мл/с, загрязнение арсенитом натрия 12,5 ПДК по As

Литература

1. Умяров И.А., Кузнецов Б.А., Кротович И.Н. и др. Методы уничтожения и утилизации запасов люизита и иприта // Рос. хим. журн. 1993. Т.37. № 3. С. 25–29.
2. 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.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп. Справ. изд. Л.: Химия, 1989. 592 с.
5. Лазарев А.И., Харламов И.П. Анализ металлов. Справ. изд. М.: Металлургия, 1987. 320 с.
6. Elkhatib, E.A., Bennett O. I., Wright R.G. Arsenite sorption and desorption in soils // Soil Sci. Society of America J. 1984. V. 48. № 5. P. 1025–1030.
7. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 380–429.
8. Водяницкий Ю.М. Тяжёлые и сверхтяжёлые металлы и металлоиды в загрязнённых почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. 95 с.
9. Низовцев А., Кондратенок Б., Безносиков В., Шевченко О. Закономерности накопления мышьяка в почвах северной тайги Республики Коми // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2006. № 10. С. 24–25.
10. 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.
11. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
12. Шумилова М.А., Петров В.Г., Набокова О.С. Кинетика выделения арсенита натрия из загрязнённой почвы // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т.14. № 4. С. 626–632.
13. Петров В.Г., Шумилова М.А., Трубочёв А.В. Обезвреживание растворов арсенита натрия в лаборатории // Вестник Удмуртского университета. Серия: физика, химия. 2012. Вып. 1. С. 105–108.
14. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. М.: изд-во МГУ, 2001. 689 с.