УДК 631.421

К ВОПРОСУ О РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ ТЕРРИТОРИЙ РАЗМЕЩЕНИЯ ОБЪЕКТОВ УНИЧТОЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

[1]Щербакова Л.Ф., [1]Наумов П.В., [2]Околелова А.А.

[1]Саратовский государственный технический университет, Саратов, e-mail: shchlf@yandex.ru;
[2]Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: allaokol@mail.ru

Исследованы различные типы почв объектов по хранению и уничтожению химического оружия. Эксперимент включал полевые и лабораторные опыты. Лабораторные опыты проводились с почвами нарушенного (модельный опыт) и ненарушенного сложения для токсикантов и имитаторов. Полевой опыт – только с имитаторами. В качестве имитаторов выбраны пикриновая кислота и глюкоза. Оценку сорбционной способности почвы проводили по экспериментальным значениям неравновесных коэффициентов распределения. Практическое значение имеют построенные селективные ряды по эффективности поглощения токсикантов почвами. Установлено, что барьерные свойства подзолистых почв, по сравнению с более гумусированными дерновыми и дерново-подзолистыми, выражены более слабо. Изученные токсиканты наиболее эффективно сорбируются серой лесной и дерновой почвами, наименее – дерново-подзолистыми и подзолистыми.

Ключевые слова: миграция, сорбция, фосфорорганические поллютанты, хранение и уничтожение химического оружия, почвы

TO A QUESTION ABOUT SOIL REMEDIATION OF CHEMICAL WEAPON DESTRUCTION OBJECTS

[1]Scherbakova L.F., [1]Naumov P.V., [2]Okolelova A.A.

[1]Saratov state technical university, Saratov, e-mail: shchlf@yandex.ru;
[2]Volgograd state technical university, Volgograd, e-mail: allaokol@mail.ru

Various soils types of objects of storage and destruction of the chemical weapon were investigated. Experience included the field and laboratory tests. Laboratory tests were spent with breaking (modeling experience) and unbreaking compositions of soils for toxicants and simulators. A field experiment – only with simulators. Picric acid and glucose are chosen as simulators. Estimation of soil sorption abilities was spent on experimental values of nonequilibrium factors of distribution. The constructed selective rows of efficiency of toxicants absorption by soils have practical value. Study established that barrier properties of podsolic soils, in comparison with cespitose and dernovo-podsolic, are expressed more poorly. The most effective sorption of studied toxicants have had by gray wood and cespitose soils, least – dernovo-podsolic and podsolic soils.

Keywords: migration, sorbtion, phosphorus-organic pollutants, storage and destruction of the chemical weapon, soil

Обеспечение экологической безопасности – приоритетная задача Федеральной целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации» [9]. Поэтому крайне актуальной является оценка потенциальной опасности токсикации территорий, задействованных в уничтожении химического оружия (УХО) и разработка эффективных мер по ремедиации их почвенного покрова.

Исследовали различные типы почв объектов по хранению и уничтожению химического оружия (ХУХО): п. Марадыковский Кировской области, п. Леонидовка Пензенской области, г. Почеп Брянской области (табл. 1). Отбор почвенных образцов, подготовку почв к анализам проводили в соответствии с ГОСТами, анализы – по общепринятым [1, 2, 6, 7] методикам. Характеристики почв представлены в табл. 1.

Из анализа табл. 1 очевидна закономерность: в окрестностях п. Марадыковский в ряду подзолистые → дерново-подзолистые → дерновые почвы в верхнем слое возрастает содержание гумуса в 5,3 раза, порозность – в 1,8, полевая влагоемкость – в 2,2, что соответствует условиям почвообразования. Серые лесные почвы п. Леонидовка в этом ряду условно можно расположить между дерновой и дерново-подзолистыми почвами. В серых лесных щебнистых почвах доля гумуса выше, чем в серых лесных супесчаных, а порозность и полевая влагоемкость ниже.

В серых лесных почвах г. Почеп содержание гумуса в 2,5 раза в верхнем горизонте выше, чем в дерново-подзолистой почве, порозность в слое 0–10 практически одинакова, в нижележащих выше в серой лесной почве.

Ранее был обоснован выбор двух индикаторов для оценки возможной токсикации почв [4]. Одно из них – вещество типа Vx, наибольшие запасы этого токсичного химиката хранятся на исследуемых объектах. Другое – метилфосфоновая кислота (МФК), конечный продукт естественной и промышленной деструкции, и одновременно универсальный маркер присутствия в природных средах всех фосфорорганических токсикантов (ФОТ) [8].

Нами проведены лабораторные эксперименты по исследованию миграции ФОТ и соединений, используемых для моделирования их поведения в почвенном профиле [5].

Таблица 1

Свойства исследуемых почв районов ХУХО

Тип почвы	Сорг, %				Порозность, см³/см³				Полевая влагоемкость, %			
	Глубина, см											
	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40	0-10	10-20	20-30	30-40
п. Марадыковский												
Подзолистые, супесь	0,6	0,2	-	-	0,20	0,26	0,18	0,16	7,8	6,0	7,2	7,2
Дерново-подзолистые, суглинистые	1,4	0,4	0,2	-	0,33	0,34	0,26	0,18	16,9	15,3	48,7	8,8
Дерновые, супесь	3,2	2,6	1,1	0,8	0,36	0,35	0,28	0,20	17,4	14,2	30,9	30,8
п. Леонидовка												
Серые лесные щебнистые, супесь	3,0	1,6	0,9	0,6	0,13	0,10	0,10	0,10	10,2	4,6	5,7	5,3
Серые лесные супесь	2,7	1,4	0,8	0,8	0,20	0,20	0,24	0,27	11,3	8,0	6,3	5,4
г. Почеп												
Серые лесные, суглинистые	3,0	1,7	1,0	0,5	0,32	0,45	0,42	0,55	17,3	15,9	36,6	16,1
Дерново-подзолистые, суглинистые	1,2	0,3	0,2	0,3	0,33	0,25	0,29	0,34	7,0	15,1	16,8	34,2

Для подбора имитаторов перемещения ФОТ в профиле почв был использован коэффициент распределения в системе «октанол – вода» $k_{O/W}$, поскольку эта константа определяет сорбцию токсикантов гумусовыми веществами почвы [4]. В качестве модельных веществ нами предложены пикриновая кислота и глюкоза. По величине lg $k_{O/W}$ нами было обосновано, а эксперимент подтвердил, что перемещение и сорбция в почве пикриновой кислоты аналогичны веществу типа Vx, а у глюкозы – идентично МФК (табл. 2). К тому же оба модельных вещества удовлетворяют таким важным требованиям, как простота и экспрессность определения в полевых условиях.

Таблица 2

Значения логарифмов коэффициента распределения органических соединений в системе «октанол – вода»

Соединение	lg $k_{O/W}$
Метилфосфоновая кислота	-2,28
Глюкоза	-3,30
Вещество типа Vx	2,20
Пикриновая кислота	2,03

Близкие величины lg $k_{O/W}$ МФК и глюкозы, вещества типа Vx и пикриновой кислоты свидетельствуют о правильности выбора аналогов и достоверности полученных результатов.

Нами была разработана авторская методика моделирования процесса миграции в лабораторных условиях, которая изложена ранее [10]. Оценку способности почвы сорбировать токсичные соединения проводили по экспериментально полученным нами значениям неравновесных коэффициентов распределения токсиканта между твердой и жидкой фазами $k'd$:

$$k'_d = \frac{C_{ads}}{C_{\text{конечн}}},$$

где k'_d – неравновесный коэффициент распределения токсиканта между твердой и жидкой фазами, л/кг; C_{ads} – концентрация сорбированного поллютанта, моль/кг (г/кг); $C_{\text{конечн}}$ – концентрация токсиканта в растворе, прошедшем через слой почвы, равный 30 см, моль/л (г/л).

Эксперимент включал полевые и лабораторные опыты. Лабораторные опыты проводились с почвами нарушенного (модельный опыт) и ненарушенного сложения для токсикантов и имитаторов. Полевой опыт – только с имитаторами.

Почвы ненарушенного сложения отбирались в металлические трубки диаметром 0,025 м, которые вбивали в почву на глубину 0,3 м так, что при их извлечении внутри оставался слой почвы с естественной последовательностью и толщиной горизонтов, природной влажностью. Для сохранения всех свойств почв трубки на время транспортировки и хранения были герметично закрыты.

Для модельных опытов почву отбирали из гумусового горизонта, просушивали в сушильном шкафу при 105 °С в течение часа, измельчали и просеивали через сито с размерами отверстий 1 мм. Высота заполнения трубок почвой составляла 0,3 м. Трубку закрепляли вертикально, приливали 20 мл раствора токсиканта. Модельный опыт включал проведение двух поливов: первый – расчетное количество дистиллированной воды (на увлажнение до уровня естественной почвы) путем медленного

прикапывания с одновременным встряхиванием, второй – 20 мл раствора токсиканта.

Выходными данными является остаточная концентрация ксенобиотика в растворе после его прохождения через почвенный слой. В табл. 3 и 4 представлены значения неравновесных коэффициентов распределения, рассчитанные по результатам эксперимента на модельных и нативных образцах почв районов ХУХО.

Таблица 3

Неравновесные коэффициенты распределения k'_d, л/кг в почвах районов ХУХО, модельный опыт

Вещество	п. Марадыковский			п. Леонидовка		г. Почеп	
	Подзолистая, супесь	Дерново-подзолистая, суглинок	Дерновая, супесь	Серая лесная, щебнист.	Серая лесная, супесь	Серая лесная, суглинок	Дерново-подзолистая, суглинок
МФК	6,15	6,90	10,41	9,87	9,50	10,10	7,00
Глюкоза	6,6 0	7,3 0	10,4 0	9,9 0	9,4 0	10,20	10,88
Vx	9,38	11,20	22,00	20,21	16,70	21,00	10,50
Пикриновая кислота	9,50	10,80	21,80	18,50	15,90	20,30	7,20

Как видно из табл. 3, эксперимент выявил прямую зависимость поглотительных характеристик почв от содержания в них гумуса. Значения k'_d колеблются в интервале 6,2 – 10,4 л/кг для МФК и глюкозы и 9,5 – 22,0 л/кг – для вещества типа Vx и пикриновой кислоты. При этом почвам с приблизительно равной насыщенностью органическим веществом соответствуют близкие значения величины k'_d. Отчетливо прослеживается снижение коэффициентов распределения в рамках выявленного нами ряда от дерновых почв п. Марадыковский (10,4–21,8 л/кг) к подзолистым почвам (6,16–9,50 л/кг). С большой долей вероятности можно предположить, что в соответствии с условиями данного опыта решающую роль в локализации токсикантов играет сорбция их гумусом.

Таблица 4

Неравновесные коэффициенты распределения k'_d, л/кг в почвах ненарушенного сложения районов ХУХО

Вещество	п. Марадыковский			п. Леонидовка		г. Почеп	
	Подзолистая, супесь	Дерново-подзолистая, суглинок	Дерновая, супесь	Серая лесная, щебнистая	Серая лесная, супесь	Серая лесная, суглинок	Дерново-подзолистая, суглинок
МФК	1,02	1,69	2,35	1,83	1,62	2,64	1,89
Глюкоза	1,17	1,49	2,67	1,72	1,58	2,68	2,00
Vx	1,80	3,31	5,44	4,12	3,92	6,39	3,23
Пикриновая кислота	1,92	3,24	5,08	4,40	4,14	6,80	3,22

Анализ табл. 4 показывает заметное снижение значений k'_d в 3–4 раза для всех типов почв ненарушенного сложения по сравнению с модельным опытом. Подобная постановка эксперимента позволила выявить влияние нескольких факторов. Во-первых, данное явление обусловлено снижением количества пор в просеянном через сито 1 мм образце соответственно переносом поллютантов в результате менее интенсивной миграции и поэтому большей адсорбции. Во-вторых, в лабораторном опыте весь слой почвы равномерно насыщен гумусом на максимальном для этого типа почвы уровне, а в нижних горизонтах почв естественного сложения органического вещества значительно меньше, поэтому коэффициенты меньше.

На эффективность сорбции, кроме насыщенности почв гумусом, влияет гранулометрический состав. В почвах с более тяжелым гранулометрическим составом уменьшение поглотительной способности происходит постепенно. Значения k'_d гумусового горизонта серых лесных почв (лабораторный опыт) района п. Леонидовка и г. Почеп при равном содержании гумуса (3,0 % в обоих разрезах) практически равны и в отношении МФК составляют соответственно 9,87 и 10,10 л/кг. В полевом опыте

у почв естественного сложения коэффициент распределения серых лесных суглинистых почв г. Почеп выше на 44,3 % по сравнению с серой лесной супесчаной почвой п. Леонидовка. У серых лесных почв при одинаковых величинах $C_{орг}$ в лабораторном опыте k'_d одинаковы, а в полевом – в 1,44 раза больше в серой лесной почве более тяжелого гранулометрического состава (суглинке) по сравнению с супесью. В зависимости от типа почв различия в значениях k'_d составляют 1,78–2,42 раза для почв естественного сложения и 1,52–2,12 раза – для гумусового горизонта. В результате эксперимента выявлена более высокая поглотительная способность почвы по отношению к веществу типа Vx по сравнению с МФК. Из этого следует, что МФК более миграционноспособна. Для обоих имитаторов и в гумусовых горизонтах почв и в нативных почвах отклонение от истинных значений k'_d составляет 0,9–14,7 %.

Для определения механизма миграции нами были поставлены полевые опыты с использованием лизиметрического метода [3]. Он включает изучение растворов веществ, моделирующих ФОТ. На поверхность почвы помещали рамку, в нее заливали 10 л раствора модельного соединения (пикриновая кислота, 50 мг/л и глюкоза, 3,2 ммоль/л), который «ловили» на глубине 30 см с помощью лизиметра. После того, как весь раствор профильтровался, лизиметр извлекали из почвы и определяли объем профильтровавшегося раствора и концентрацию в нем имитатора.

Основные параметры процесса: высокая скорость миграции, объем раствора, достигшего лизиметра, соотношение исходной и конечной концентраций модельных соединений, которые оказались близки по значениям для глюкозы и пикриновой кислоты.

В табл. 5 и 6 представлены результаты проведения лизиметрического эксперимента: изменение объема и концентрации раствора, прошедшего через слой почвы мощностью 30 см в исследуемых почвах.

Таблица 5

Основные параметры лизиметрического эксперимента с глюкозой

Тип почв, район ХУХО	Первая капля, мин	Вынос, % от внесенного		$C_{конечн}/C_{исх}$
		Раствор (объем)	Глюкоза (количество вещества)	
Подзолистые, супесь, п. Марадыковский	3	21	20	0,96
Дерново-подзолистые, сугл. Марадыковский	7	11	10	0,90
Дерновые, супесь, п. Марадыковский	1	33	27	0,79
Серые лесные щебнистые, п. Леонидовка	2	30	24	0,81
Серые лесные, супесь, п. Леонидовка	4	28	23	0,83
Серые лесные, суглинист., г. Почеп	20	9	6	0,71
Дерново-подзолистые, суглин. г. Почеп	30	5	4	0,88

Примечание: $C_{исх}$ = 3,2 ммоль/л.

Таблица 6

Основные параметры лизиметрического эксперимента с пикриновой кислотой

Тип почв, район ХУХО	Первая капля, мин	Вынос, % от внесенного		$C_{конечн}/C_{исх}$
		Раствор (объем)	Пикр. к-та (масса)	
Подзолистые, супесь, п. Марадыковский	4	24	22	0,92
Дерново-подзолистые, сугл., п. Марадыковский	10	10	9	0,85
Дерновые,супесь, п. Марадыковский	2	28	22	0,78
Серые лесные щебнистые, п. Леонидовка	5	35	28	0,79
Серые лесные, супесь, п. Леонидовка	2	30	25	0,83
Серые лесные, суглинист., г. Почеп	35	7	5	0,72
Дерново-подзолистые,сугл., г. Почеп	50	3	3	0,87

Примечание: $C_{исх}$ = 50 мг/л.

В процессе эксперимента с глюкозой выявлено, что практически все типы исследуемых почв характеризуются быстрыми сквозными потоками раствора имитатора токсиканта по макропорам. Характер миграции зависит от гранулометрического состава почв. У близких по параметрам дерновых (п. Марадыковский) и серых лесных (п. Леонидовка) почв аналогичны и количественные показатели перемещения токсикантов. Скорость вертикальной миграции ксенобиотика через почвенный профиль очень высока: раствор начал поступать в лизиметр через 1–3 минуты, а через 10–12 минут перемещение прекратилось, весь проникший на данную глубину раствор оказался в лизиметре. Эксперимент выявил небольшую удерживающую способность почв, глубины 30 см достигло 33% от исходного количества раствора (табл. 5). Концентрация глюкозы в растворе, находящейся в свободном состоянии на глубине 30 см, снизилась в этой, близкой по миграционным характеристикам группе почв, по отношению к начальной на 17–21%. Причиной небольшой поглотительной способности явилась высокая скорость перемещения раствора модельного соединения, сводящаяся к минимуму либо полностью исключающая его взаимодействие с почвенной матрицей.

Барьерные свойства подзолистых почв, по сравнению с более гумусированными дерновыми и дерново-подзолистыми выражены очень слабо вследствие наличия развитой системы пор средних размеров. Для почвы с подобными свойствами характерен проскок поллютантов. Объем раствора глюкозы, достигшего лизиметра, оказался меньше по сравнению с дерновой и серыми лесными почвами (п. Леонидовка) – 21% от исходного. Концентрация имитатора при этом снизилась на 4%. Как видно, склонность к сорбции выражена исключительно слабо. Доля поглощенного токсиканта по сравнению с дерновой почвой при одинаковом гранулометрическом составе снизилась в 5 раз.

Лизиметрический эксперимент, проведенный на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве района п. Марадыковский выявил несколько другой характер перемещения модельного соединения, быстрый проскок части раствора с последующим медленным движением имитатора. Данный факт объясняется особенностями гранулометрического состава почв. Суммарный вынос раствора, попавшего в лизиметр, относительно невелик и составляет 11% от начального. В почве локализовалось 20% контаминанта.

Характер миграции растворов имитаторов в серых лесных и дерново-подзолистых почвах района г. Почеп не однозначен. С одной стороны не наблюдалось быстрого движения воды по макропорам, первая капля раствора профильтровалась через 20–120 мин после начала опыта. С другой – модельный раствор передвигался, пусть и не очень быстро, преимущественно по макропорам. Объем прошедшего раствора был наименьшим среди всех исследуемых почв и составил 4–9%. Небольшие количества профильтровавшегося раствора можно объяснить тяжелым гранулометрическим составом почв.

Выявлена сравнительно высокая поглотительная способность серых лесных почв по отношению к имитатору: концентрация глюкозы уменьшалась на 29%. По сравнению с супесчаной почвой района п. Леонидовка легкий суглинок (один и тот же тип почв «серые лесные», одинаковое содержание гумуса 3,0%) объясняет значительно более высокие значения k'_d (в 3,4 раза). Нами установлено, что в исследуемых типах почв наблюдается быстрое движение растворов, при этом процессы обмена и необратимой сорбции имитаторов не проявляются. Прослеживается аномальное отсутствие взаимодействия загрязнителя с почвенной матрицей.

Как видно из табл. 6, результаты опытов с другим имитатором – пикриновой кислотой – в целом аналогичны данным, полученным в экспериментах с глюкозой. Подобно первой серии экспериментов миграционные характеристики дерновой почвы п. Марадыковский и почв п. Леонидовка близки по значениям. Самые малые количества раствора и имитаторов в лизиметре оказались в почвах г. Почеп: вынос составил 3–7% по раствору и 3–5% по массе имитатора. Концентрация пикриновой кислоты в зависимости от конкретной почвы в лизиметре снижалась на 8–28% по сравнению с исходной.

По эффективности поглощения токсикантов (k'_d) в нативных почвах районов ХУХО можно построить следующие селективные ряды: в отношении МФК и глюкозы: серая лесная суглинистая (П) 2,64 → дерновая супесчаная (М) 2,35 → дерново-подзолистая суглинистая (П) 1,89 → серая лесная щебнистая. (Л) 1,83 → дерново-подзолистая суглинистая (М) 1,69 → серая лесная супесчаня (Л) 1,62 → подзолистая супесчаная (М) 1,02.

Примечание: П – г. Почеп Брянской обл., М – п. Марадыковский Кировской обл., Л – п. Леонидовка Пензенской обл.

В отношении Vx и пикриновой кислоты: серая лесная суглинистая. (П) 6,39 → дерновая супесчаня (М) 5,44 → серая лесная щебнистая (Л) 4,12 → серая лесная супесчаная (Л) 3,92 → дерново-подзолистая суглинистая (М) 3,31 → дерново-подзолистая суглинистая (П) 3,29 → подзолистая супесчаная (М) 1,80.

Очевидно, что оба токсиканта наиболее эффективно сорбируются серой лесной и дерновой почвами, наименее – дерново-подзолистыми и подзолистыми.

Обращают на себя внимание значения k'_d: для пикриновой кислоты они в 2–3 раза выше, чем для глюкозы. Эту особенность можно объяснить химическими свойствами и растворимостью самих токсикантов и их имитаторов-аналогов. Растворимость глюкозы (декстрозы) в воде составляет 32,3 г/100 мл, а пикриновой кислоты (2,4,6 тринитрофенол) – 1,4.

Главную угрозу сопредельным средам несут быстрые сквозные потоки поллютантов через почвенный профиль. Для предотвращения возможной токсикации почв необходимо предусмотреть экозащитные мероприятия в районах объектов ХУХО, например, применение искусственных геохимических барьеров сорбционного типа.

Список литературы

1. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТ СЭВ 3847-82).

2. Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02-84.

3 Лизиметры в почвенных исследованиях / Л.Л. Шишов, И.С. Кауричев, В.А. Большаков, Н.А. Муромцев, И.М. Яшин, Л.П. Орлова; под ред. Л.Л. Шишова. – М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1998. – 264 с.

4. Сорбция загрязняющих веществ в почве: сборник научных трудов СВИБХБ / П.В. Наумов, Л.Ф. Щербакова, В.И. Скоробогатова, А.А. Щербаков. – Саратов, 2008. – Вып. 10. – С. 18–23.

5. Особенности диффузии фосфорорганических поллютантов в почвах района уничтожения химического оружия // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / П.В. Наумов, Л.Ф. Щербакова, Б.В. Серебренников, А.А. Околелова. – Волгоград, 2011. – Вып. 4, № 1(74). – С. 46–48.

6. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв / под ред. Е.В. Шеина. – М.: Изд-во Моск. ун-та. 2001. – 200 с.

7. Роуэлл Д.Л. Почвоведение: методы и использование. – М.: Колос, 1998. – 486 с.

8. Исследование продуктов превращений фосфорорганических отравляющих веществ методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии / Е.И. Савельева, И.Г. Зенкевич, Т.А. Кузнецова и др. // Ж. росс. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2002. – Т. 46, №6. – С. 89–92.

9. Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации: Федеральная целевая программа // Пост. Правит. РФ от 24.10.2005 № 639. – М., 2005. – 28 с.

10. Сорбция фосфорорганических токсичных химикатов и продуктов их разложения в почве: доклады академии военных наук / А.А. Щербаков, В.Г. Мандыч, Л.Ф. Щербакова, В.И. Скоробогатова. – 2006. – № 3(21). – С. 72–80.

Рецензенты:

Кравчук А.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Мелиорация, рекультивация и охрана земель» ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова», г. Саратов;

Пряхина С.И., д.с-х.н., профессор, профессор кафедры «Метеорология и климатология» ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов.

Работа поступила в редакцию 27.10.2011.