

0-734577

На правах рукописи

СМИРНОВА Елена Васильевна

ТРАНСПОРТ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ВЫЩЕЛОЧЕННОМ ЧЕРНОЗЕМЕ

03.00.16 - экология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук



Казань - 2003

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории почвенно-растительных систем и атмосферы и на кафедре моделирования экосистем Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научный руководитель:

доктор биологических наук **И.П. Бреус**

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор **А.В. Костерин**

Официальные оппоненты:

доктор биологических наук,

профессор **Л.О. Карпачевский** (Факультет почвоведения МГУ)

кандидат биологических наук,

доцент **С.Ю. Селивановская** (Экологический факультет КГУ)

Ведущее учреждение - Казанская государственная
сельскохозяйственная академия

Защита диссертации состоится " 3 " июня 2003 г.
в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д
212.081.19 при Казанском государственном университете по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Автореферат разослан "30" апреля 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор химических наук



Г.А. Евтюгин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Проблема экологических функций почв в условиях их антропогенной трансформации в настоящее время представляет важнейшую фундаментальную проблему экологии. Это связано с тем, что "почва является центральным узлом экологических связей, объединяющим в единое целое другие структурно-функциональные составляющие биосферной системы: гидросферу, атмосферу, биомир планеты и земную кору" [Добровольский, Никитин, 2000]. Среди экологических функций почв важную роль играют гидросферные; прежде всего, здесь важна роль почвы как защитного барьера против проникновения техногенных загрязнителей.

Жидкие углеводороды (УВ) являются одними из самых распространенных и наиболее экологически опасных (по токсичности; масштабу, длительности и устойчивости действия) загрязнителей природной среды. Их основными источниками являются нефть и нефтепродукты (моторное топливо, масла, углеводородные растворители), попадающие на поверхность почвы при авариях резервуаров и трубопроводов. Степень загрязнения ими почвенного покрова определяется интенсивностью аварийных проливов УВ, составляя в среднем при одном разрыве нефтепровода 2 т на 1000 м² площади. По данным за 55-летний период в республике Татарстан добыча 1 т нефти сопровождалась разрушением или загрязнением 1-1,3 м³ земли [Гилязов, Гайсин, 2000].

Для надежного прогнозирования возможного распространения УВ и поиска эффективных методов реабилитации загрязненных ими почв необходимы детальные представления о механизмах транспорта УВ. В связи с этим в последние годы в природных и лабораторных условиях интенсивно изучают фильтрацию и распределение УВ в почвах [Солнцева, 1998, 2002; Acher. et al., 1989; Zhou, Blunt, 1997; Uangasekare et al., 1999; Pasteris et al., 2002]. Свойственная природным условиям естественная гетерогенность почвенной среды и комплексность физико-химических взаимодействий, возникающих при попадании УВ в почву, затрудняют исследование механизмов их удерживания и переноса. По этой причине для выявления закономерностей поведения УВ и физико-химической природы их взаимодействия с пористой средой необходимо предварительное изучение этих процессов в однородной (не нарушенной трещинами и каналами) почве - в контролируемых условиях, исключающих неопределенность почвенной структуры, влияние атмосферных осадков, температуры, движения воздушных масс на процессы увлажнения - высыхания почвы. В связи с этим широкое применение в мировой исследовательской практике имеют насыпные почвенные колонки. Полученные результаты используют для информационного обеспечения математических моделей.

С целью сокращения числа варьируемых почвенных параметров лабораторные исследования переноса жидких УВ ведутся главным образом с ис-

пользованием наиболее простых по составу и структуре песчаных почв. При этом остаются неисследованными характерные для России средне- и тяжело-суглинистые почвы с достаточно большим содержанием органического вещества. Среди свойств почвы, влияющих на фильтрацию УВ, принципиально важна ее влажность. Весной, когда почвы находятся в состоянии наименьшей (полевой) влагоемкости, в них поступают значительные объемы техногенных загрязнителей, скапливающихся на поверхности за осенне-зимний период. В этой связи большой интерес представляет изучение их миграции в сильно увлажненных почвах.

Цель работы. Исследование барьерных функций тяжело-суглинистого выщелоченного чернозема в отношении экзогенных жидких углеводородов.

Для этого предусматривалось изучение закономерностей их миграции в почве однородной структуры с плотностью естественного сложения при двух начальных уровнях влажности - наименьшая влагоемкость и воздушно-сухая почва.

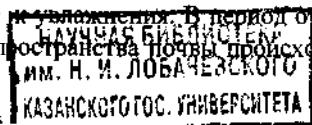
Задачи исследований.

1. Установить характер структурных изменений в почве при разной длительности увлажнения воздушно-сухого выщелоченного чернозема до наименьшей влагоемкости (НВ).
2. Исследовать транспорт и распределение УВ в увлажненном до НВ и воздушно-сухом выщелоченном черноземе с однородной структурой при первичном (впитывание УВ) и вторичном (их перераспределение под влиянием 2,5-33-х месячного дренирования воды) загрязнении.
3. Изучить влияние углеводородного загрязнения на водно-фильтрационные свойства выщелоченного чернозема.
4. Выявить роль процессов сорбции-десорбции и естественной деградации в транспорте и распределении УВ в увлажненном до НВ и воздушно-сухом выщелоченном черноземе.
5. Исследовать влияние природных минеральных сорбентов на барьерные функции почвы в отношении УВ.

Научная новизна и теоретическая значимость.

Исследованы защитные свойства тяжело-суглинистого выщелоченного чернозема в отношении экзогенных жидких УВ при первичном и вторичном загрязнении. Изучены закономерности и определены параметры их переноса и удерживания в почве с однородной структурой и разной первоначальной влажностью. Выявлено ограниченное впитывание УВ в почву с НВ. Показано, что гумусовый слой выщелоченного чернозема однородной структуры, увлажненный до НВ, полностью задерживает миграцию алифатических и ароматических УВ в нижние слои почвы. Таким образом, установлена его роль как защитного барьера в отношении экзогенных УВ.

Определены временные этапы структурной реорганизации порового пространства выщелоченного чернозема под воздействием почвенной влаги. Показано, что состояние НВ достигается почвой уже через 6, а перестройка ее поровой структуры - только через 40 сут и увлажненных. В период от 6 до 40 суток изменения в структуре порового пространства почвы происходят



основном за счет перераспределения влаги между порами разного размера, а не за счет изменения ее общего содержания.

Установлено, что внесение местной цеолитсодержащей породы в количестве не менее 5 вес.% в верхний (пахотный) слой насыщенного влагой выщелоченного чернозема существенно повышает его барьерные функции в отношении УВ за счет повышения гидравлического сопротивления пористой среды.

Практическая значимость и реализация результатов исследований.

Полученные закономерности могут быть использованы для оценки состояния загрязненных УВ участков почвы и расчета возможного распространения УВ, а также поиска эффективных методов их удаления и изоляции. В работе обосновано новое решение проблемы усиления барьерных функций почв в отношении загрязнения УВ нижних горизонтов почв и грунтовых вод: путем предварительного внесения в верхний слой почвы местных природных высокопористых сорбентов. Результаты работы характеризуют выщелоченный чернозем как эффективный материал для создания углеводородоизолирующих оболочек нефте- и продуктохранилищ. Получена количественная информация для экспериментального обеспечения математических моделей массопереноса, которая используется при постановке задач трехфазной фильтрации жидких УВ в почвах.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории почвенно-растительных систем и атмосферы и на кафедре моделирования экосистем Казанского государственного университета в соответствии с планом госбюджетной темы НИР КГУ (№ государственной регистрации 01200215629) "Развитие теории и прикладных аспектов взаимодействия экзогенных веществ с компонентами природной среды" и в рамках гранта РФФИ № 00-04-48540 "Экспериментальное и математическое моделирование процессов переноса различных классов малорастворимых органических веществ в почвах".

Декларация личного участия автора. Автор провела анализ литературных данных по вопросам транспорта жидких углеводородных загрязнителей в почвах; участвовала в обработке и обсуждении полученных результатов и формулировке выводов, и в написании статей и тезисов докладов. Ею введена в эксплуатацию вакуум-капилляриметрическая установка по определению распределения пор по размерам в увлажненной почве (70 колонок); проведены эксперименты по определению скорости фильтрации воды в почвах и транспорту УВ в выщелоченном черноземе (опыты в 52 колонках) и осуществлено хроматографическое определение содержания остаточных УВ (последовательный анализ почвы в колонках, всего 680 образцов).

Апробация. Результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены и докладывались на ежегодных итоговых научных конференциях КГУ (1998-2003 гг.); III и V Республиканских научных конференциях «Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан» (Казань, 1997,

2002 г.г.); Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 125-летию И.И. Спрыгина «Проблемы охраны и рационального использования природных экосистем и биологических ресурсов» (Пенза, 1998); 1-й Всероссийской конференции «Лизиметрические исследования почв» (Москва, 1998); IV традиционной научно-технической конференции стран СНГ «Процессы и оборудование экологических производств» (Волгоград, 1998); Всероссийском симпозиуме «Лизиметрические исследования в агрохимии, почвоведении, мелиорации и агроэкологии» (Москва, 1999); Всероссийской конференции «Экологические проблемы и пути их решения в зоне Среднего Поволжья» (Саранск, 1999); III съезде Докучаевского общества почвоведов «Почвы в XXI веке» (Суздаль, 2000); Всероссийской научно-практической конференции «Агроэкологические проблемы сельскохозяйственного производства в условиях техногенного загрязнения агроэкосистем» (Казань, 2001); 5-й и 6-й конференциях молодых ученых «Биология - наука 21-го века» (Пушино, 2001, 2002 г.г.).

Положения, выносимые на защиту.

1. Разная длительность увлажнения тяжелосуглинистого выщелоченного чернозема вызывает различия в структуре его порового пространства и как следствие - в объемах впитывания, глубине проникновения и характере распределения УВ в почве.

2. Загрязнение УВ верхних слоев (пахотный и подпахотный горизонты) воздушно-сухого выщелоченного чернозема однородной структуры в количестве, превышающем емкость удерживания, приводит к их дренированию через почву, тогда как в увлажненную до НВ почву они впитываются ограниченно.

3. Загрязнение УВ существенно (в 2 раза) снижает скорость фильтрации воды в выщелоченном черноземе.

4. В отличие от загрязненной воздушно-сухой почвы, в увлажненном до НВ выщелоченном черноземе вклад процессов сорбции-десорбции УВ в их распределение не проявляется, а степень их деградации существенно выше.

5. Внесение местной цеолитсодержащей породы в количестве не менее 5 вес.% в верхний (пахотный) слой выщелоченного чернозема однородной структуры усиливает его барьерные функции в отношении нисходящей миграции УВ за счет повышения гидравлического сопротивления водонасыщенной пористой среды.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 1 в международном и 2 в центральных журналах, 3 в сборниках, 9 тезисов докладов конференций, симпозиумов и съездов. 4 работы приняты к печати, в том числе 2 в центральных журналах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения; обзора литературы, касающегося общей характеристики УВ как загрязнителей окружающей среды и основных процессов, определяющих их транспорт и распределение в почвах (глава 1); описания объектов, условий и методов прове-

дения экспериментов (глава 2); обсуждения полученных экспериментальных данных (глава 3); выводов; научно-практических рекомендаций и списка литературы (161 источник, из них 74 иностранных). Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 12 таблиц и 30 рисунков.

УСЛОВИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объекты исследований. В состав модельной смеси входили УВ - представители основных классов компонентов моторных топлив, нефтей и промышленных растворителей: алифатические (н-нонан, н-тетрадекан), алициклический декалин ([4,4,0]-бициклодекан) и ароматический 1-метилнафталин, взятые в одинаковых весовых количествах. В работе также использованы местные природные минералы с высокой сорбционной способностью, входящие в состав цеолитсодержащей породы (ЦСП) Татарско-Шатрашанского месторождения: опал-кристобалит (28%), гейландит-клиноптилолит (19%), глинистые минералы (26%), кальцит (22%), кварц (4%) и глауконит (2%).

Транспорт смеси УВ изучали в гумусовом слое (0-40 см, пахотный и подпахотный горизонты) выщелоченного чернозема (среднемощный, среднегумусный на желто-бурых делювиальных тяжелых суглинках). Этот тип почв наиболее распространен в районах с углеводородным загрязнением в Татарстане. Исходные показатели почвы: содержание гранулометрических фракций в среднем для слоя 0-40 см: физический песок ($>0,01$ мм) - 46%, физическая глина ($<0,01$ мм) - 54%; ил ($<0,001$ мм) - 31%; остальные показатели для слоев 0-20 см (пахотный горизонт) и 20-40 см (подпахотный горизонт) соответственно: плотность сложения - 1,11 и 1,30 г/см³, плотность твердой фазы - 2,41 и 2,60 г/см³, пористость - 54 и 50%, Сорг. по Тюрину - 3,99 и 3,11%, рН_{кci} - 6,5 и 5,8, N щелочногидролизующий по Корнфилду - 268 и 207 мг/кг, P₂O₅ подвижный - 229 и 145 мг/кг и K₂O обменный по Чирикову - 137 и 100 мг/кг. В опыте по распределению почвенной влаги для сравнения использовали также типичные для региона светло-серую лесную (среднесуглинистая) и дерново-подзолистую (супесчаная) почвы, контрастные по содержанию органического вещества (для слоя 0-40 см Сорг. по Тюрину - 0,78 и 0,54% соответственно) и гранулометрических фракций.

Методика проведения опытов. Распределение пор по размерам в выщелоченном черноземе (в насыпных образцах и почвенных зернах) при различном содержании влаги количественно оценивали с помощью вакуумкапилляриметрической установки. Повторность 7-кратная.

В опытах по фильтрации измельченную воздушно-сухую почву помещали в стеклянные колонки (длина 60 см, диаметр 3,5 см) с плотностью и поровым объемом, близкими к их естественному сложению. Колонки с черноземом набивали послойно (20-40 см и 0-20 см), для других почв использовали слой 0-40 см. Повторность 2-4-кратная.

а) Опыты по изучению транспорта УВ в выщелоченном черноземе, предварительно доведенном до наименьшей влагоемкости в течение 6 суток

(вариант 1) и 40 суток (вариант 2). Первичное загрязнение ("аварийный" пролив УВ) моделировали, нанося на поверхность увлажненной почвы 15 мл смеси УВ (слой высотой 2 см). Вторичное загрязнение (перераспределение УВ в почве под действием атмосферных осадков) моделировали путем насыщения загрязненной почвы дистиллированной водой. Продолжительность опытов (длительность дренирования воды) - 2,5-33 месяца. По окончании опытов колонки разбирали для послойного анализа.

По такой же методике в вариантах 1, 2 изучали транспорт УВ в черноземе с плотностью 1,39-1,15 г/см³ (поровые объемы почвы в колонках соответственно 42-52%), а также - в присутствии внесенной при набивке в верхний (0-20 см, пахотный) слой чернозема ЦСП в количестве 5 и 25 вес. %.

б) В опытах по изучению транспорта углеводородов в воздушно-сухом выщелоченном черноземе для сравнения с результатами описанных выше опытов на поверхность сухой почвы наносили смесь УВ в объеме, равном впитывавшемуся в увлажненный до НВ чернозем (10 мл). Впитывание УВ в воздушно-сухую почву продолжалось 2-3 минуты, распространение их фронта в почве - 7 суток. После остановки фронта УВ в течение 23 месяцев осуществляли дренирование воды при ее постоянном уровне на поверхности (как в опытах с увлажненным черноземом); далее колонки разбирали.

Анализ содержания углеводородов и воды в профиле почвы. Послойный анализ содержания УВ в почве, извлеченной из колонок с шагом 2 см, проводили после экстракции ССЦ на газожидкостном хроматографе "Chrom 5" с насыпной колонкой (Inerton AW-HMDS, 5% SE-30) и пламенно-ионизационным детектором. Порог обнаружения УВ 0,001 вес.%, точность хроматографического определения 5%. Полученные данные обрабатывали статистически с помощью прикладных программ Statgraph и MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Динамика почвенной структуры при увлажнении воздушно-сухого выщелоченного чернозема до наименьшей влагоемкости

Процесс увлажнения суглинистых почв сопровождается изменением структуры, вызванным набуханием входящих в их состав глинистых минералов. В этой связи при приведении набухающей почвы в состояние НВ необходимо учитывать: а) время достижения структурой почвы равновесного состояния и б) изменения, которые претерпевает структура однородной измельченной почвы при переходе от воздушно-сухого состояния к НВ. В насыпной колонке набухание воздушно-сухого выщелоченного чернозема завершалось за период 40-суточного увлажнения, **рис.1**. При этом в течение первых 6 суток отмечали значительное (в 3-4 раза) изменение скорости фильтрации воды, свидетельствующее о существенной перестройке структуры почвы, а в период от 40 до 60 (окончание опыта) суток скорость фильтрации была постоянной.

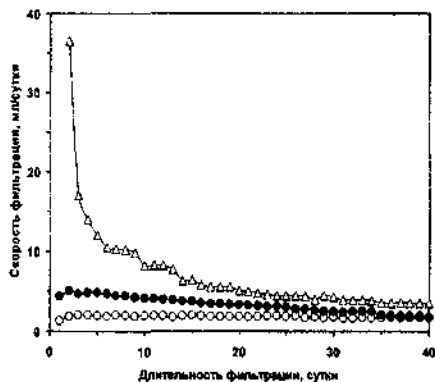


Рис.1. Скорость фильтрации воды в выщелоченном черноземе до и после загрязнения углеводородами.

- △ До загрязнения углеводородами.
- После 6-суточного промачивания почвы и последующего загрязнения углеводородами.
- После 40-суточного промачивания почвы и последующего загрязнения углеводородами.

С учетом полученных результатов характер изменений в структуре набухающего выщелоченного чернозема оценивали после 1-, 6-, 40- и 60-суточного увлажнения. В результате увлажнения почвы в насыпных образцах уменьшалась доля крупных (>50 мкм - влагопроводящих) и средних (50-3 мкм - влагосохраняющих) пор и возрастала доля мелких (<3 мкм). За период 6-суточного увлажнения эти изменения были в интервале 3-8%, от 6 до 40 суток - 4-8% от порового объема почвы, а от 40 до 60 суток распределение пор было постоянным. Содержание влаги в образцах выщелоченного чернозема, промачивавшихся разное время, было близким (для 6 и 40 суток в среднем 36,0 и 36,5% соответственно), так же, как и ее распределение в профиле колонок. Это свидетельствует о том, что отмеченные выше изменения в структуре порового пространства (в пользу пор меньшего размера) в период от 6 до 40 суток увлажнения происходили в большей степени за счет перераспределения почвенной влаги между порами разного размера, чем за счет изменения ее общего содержания в почве. Сравнение воздушно-сухих измельченных образцов с кернами до промачивания показало, что в последних присутствовало большее количество крупных (100-300 и более 300 мкм) пор. В ходе увлажнения структура порового пространства измельченных насыпных образцов и кернов сближалась.

Таким образом, различия в длительности достижения набухающей почвой состояния НВ приводят к различиям в структуре ее порового пространства. Состояние НВ достигалось почвой уже через 6 суток увлажнения, а перестройка ее поровой структуры - через 40 суток. Поэтому, несмотря на близкие значения влажности почвы при указанных сроках достижения состояния НВ, ее гидрофизические (в том числе фильтрационные) свойства могут при этом отличаться. В связи с этим опыты по исследованию транспорта УВ проводили в выщелоченном черноземе, доведенном до НВ при двух сроках увлажнения; далее они обозначены как варианты 1 и 2 - соответственно 6 и 40 суток.

2. Транспорт углеводов в выщелоченном черноземе, увлажненном до наименьшей влагоемкости

а) *Впитывание и распределение углеводов в почве (первичное загрязнение).* При обоих сроках достижения выщелоченным черноземом состояния НВ (6 и 40 суток - варианты 1 и 2) количество впитывавшегося в него УВ в ходе первичного загрязнения было ограниченным. При этом время впитывания УВ в почву, а также одновременного вытекания водного инфильтрата не превышало 20-22 суток. Однако скорости впитывания УВ и стекания вытесняемой воды, а также их объемы в колонках с 6-суточным промачиванием были существенно выше, особенно в первые двое суток, **рис.2.**

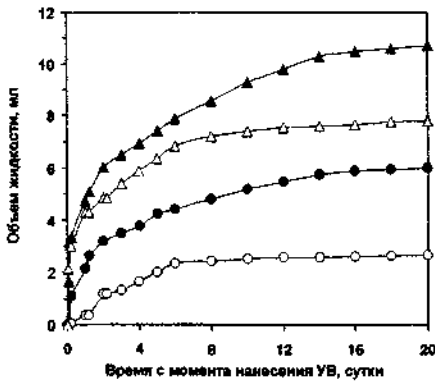


Рис.2. Объемы впитавшихся углеводов (УВ) и вытесненной воды в опытах с выщелоченным черноземом в состоянии наименьшей влагоемкости при разной длительности увлажнения почвы (первичное загрязнение, кумулятивный вид).

После 6-суточного промачивания почвы: ● Вода, ▲ Углеводы.
После 40-суточного промачивания почвы: ○ Вода, △ Углеводы.

Полученные результаты согласуются с характером различий в структуре порового пространства выщелоченного чернозема при различных сроках увлажнения: большей долей крупных и средних пор после 6 суток увлажнения почвы. По этой причине впитывание УВ в почвенные поры в варианте 1 протекало быстрее и в большем объеме. При обоих сроках увлажнения объемы впитывавшихся в выщелоченный чернозем УВ были значительно (в 2-3 раза) больше, чем объемы вытекавшей из него воды, Это вызвано тем, что при первичном загрязнении УВ не только вытесняли воду из почвенных пор за счет снижения в них капиллярного давления вследствие растекания УВ по водному мениску в капилляре, но и занимали крупные поры, освобожденные вытекшей гравитационной водой. На **рис.3а,б** приведено распределение исследованных УВ, оставшихся в каждом слое после фильтрации и деградации в почве, по высоте почвенных колонок с выщелоченным черноземом при разной длительности его первоначального увлажнения до НВ. (Для удобства сравнения профилей распределения УВ в колонках их содержание приведено в нормированном виде - в процентах от общего количества УВ, оставшихся в колонке). В обоих вариантах жидкий фронт загрязнителя продвигался до 21-23 см, и в профиле отмечали два максимума содержания УВ: первый (боль-

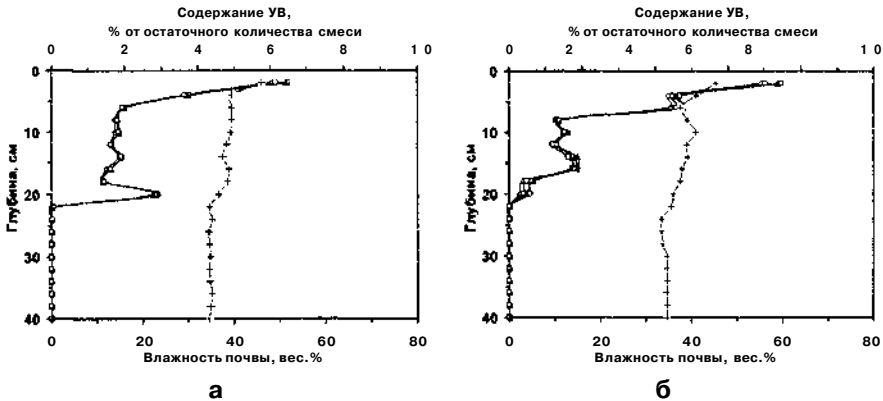


Рис.3. Распределение углеводородов (УВ) и влаги по глубине выщелоченного чернозема после впитывания УВ в почву, увлажненную до наименьшей влагоемкости в течение 6-суточного (а) и 40-суточного (б) промачивания (первичное загрязнение).

◇ н-Нонан, □ Декалин, ▲ 1-Метилнафталин, ○ н-Тетрадекан, × Влага.

ший по величине) - в поверхностном (0-6 см) слое, а второй - на глубине 19-21 см для образцов с 6-суточным и 14-16 см - с 40-суточным увлажнением. Кроме того, отличие в распределении УВ заключалось в относительной величине максимумов: в варианте 1 первый из них был в 2 раза, а в варианте 2 - в 4 раза больше, чем второй. Распределение УВ в профиле соответствовало отмеченным выше различиям в структуре почвы: в варианте с большей долей крупных и средних пор второй максимум продвинулся дальше, и относительное содержание УВ в нем возросло. Соотношение исследуемых УВ в профиле колонок достоверно не менялось.

Сравнение профилей влажности типичных почв Волжско-Камской лесостепи (супесчаной дерново-подзолистой, среднесуглинистой серой лесной и исследуемого нами тяжелосуглинистого выщелоченного чернозема, **рис.4**), находившихся в состоянии НВ, показало, что в слое 0-2 см чернозема содержание влаги было в среднем на 15% выше в сравнении с остальным профилем; в серой лесной почве с меньшей долей глинистых частиц подобное превышение влажности было меньше (5%), а в дерново-подзолистой влага равномерно распределялась по профилю колонки. Объем влаги в слое 0-2 см чернозема в среднем на 10% превышал исходный поровый объем почвы. Это свидетельствовало об интенсивном набухании и диспергировании глинистых частиц, вследствие чего увеличивалась порозность поверхностного слоя почвы.

В выполненных ранее работах по фильтрации УВ в почвенных колонках не было обнаружено остановки их впитывания в почву с НВ. Это связано, прежде всего, с тем, что в них исследовали почвы, легкие по гранулометри-

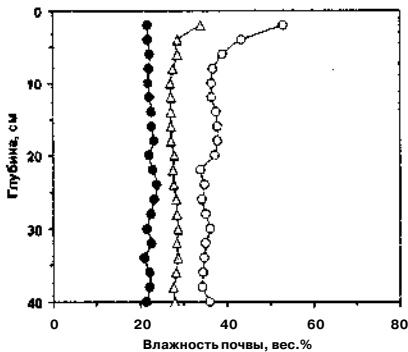


Рис.4. Распределение влаги в профиле почв, увлажненных до наименьшей влагоемкости в течение 40-суточного промачивания (до загрязнения углеводородами).

- Выщелоченный чернозем,
- △ Серая лесная почва,
- Дерново-подзолистая почва.

ческому составу. Взаимодействие экзогенных УВ с водной дисперсией глинистых частиц может быть одним из возможных механизмов их удерживания в верхнем слое выщелоченного чернозема [Бреус и др., 2002,2003].

б) Перераспределение углеводородов в почве в условиях дренирования воды (вторичное загрязнение).

Дренирование воды приводило к перераспределению УВ в черноземе и увеличению глубины их проникновения по сравнению с почвой после пер-

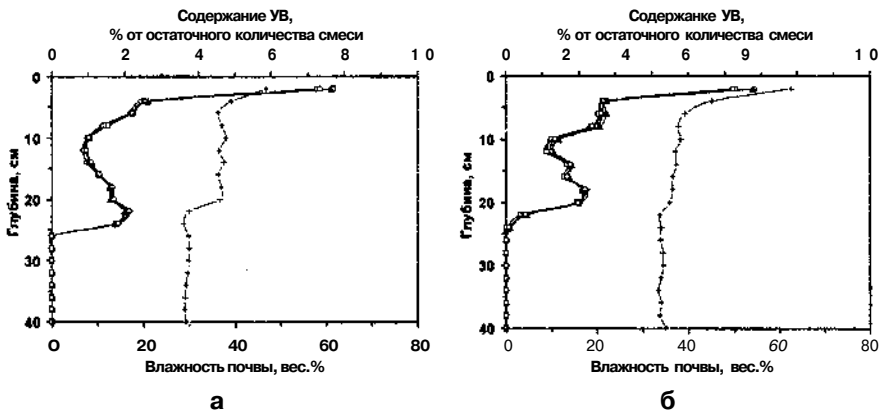


Рис.5. Распределение углеводородов (УВ) и влаги по глубине выщелоченного чернозема после 7-месячного дренирования воды в загрязненной почве, увлажненной до наименьшей влагоемкости в течение 6-суточного (а) и 40-суточного (б) промачивания (вторичное загрязнение).

- ◇ n-Нонан, □ Декалин, ▲ 1-Метилнафталин, ○ n-Тетрадекан, ✕ Влага.

вичного загрязнения. В большей степени эти изменения происходили в черноземе, предварительно увлажненном до НВ в течение 6 суток. Так, после 7 месяцев дренирования воды (рис.5а, б) фронт распространения УВ продвигался в сравнении с первичным загрязнением глубже на 15-20%, а после 24 месяцев - почти на 50%. После 33 месяцев фильтрации дальнейшего про-

движения фронта УВ не отмечали, причем происходило "сглаживание" второго максимума их содержания. Наиболее вероятным механизмом, вызывавшим продвижение УВ в ходе вторичного загрязнения чернозема с однородной структурой, являлось "проталкивание" УВ дренируемой водой.

в) Влияние углеводородного загрязнения на водопроницаемость почвы. Загрязнение выщелоченного чернозема УВ привело к ухудшению его водно-фильтрационных свойств, причем в большей степени - в варианте 2. Различия в скоростях водной фильтрации между вариантами соответствовали данным по объемам и динамике впитывания УВ при первичном загрязнении чернозема, а также по изменению структуры порового пространства (меньшая доля крупных и средних пор при 40-суточном увлажнении). Если в варианте 2 после трех суток фильтрации воды ее скорость в загрязненной УВ почве была практически постоянной, то в варианте 1 она уменьшалась постепенно, достигая через 40 суток значения, близкого к варианту 2 (в 2 раза меньше в сравнении с незагрязненной почвой). Отмеченный эффект был, вероятно, связан с набуханием почвы под действием воды, продолжавшимся в варианте 1 (в варианте 2 этот процесс был завершен до нанесения УВ), а также со стеканием захваченных водой УВ, приводившим к сужению эффективного диаметра расположенных ниже влагопроводящих пор. Возможно, вследствие этого в колонках с предварительным 6-суточным увлажнением отмечали несколько большую, чем с 40-суточным, глубину нисходящего продвижения УВ.

Результаты опытов показали, что загрязнение УВ значительно уменьшало скорость фильтрации воды во всех исследованных почвах: в выщелочном черноземе и серой лесной почве в 2 раза, в дерново-подзолистой - на 25%.

3. Транспорт углеводородов в воздушно-сухом выщелоченном черноземе

В отличие от предварительно увлажненной почвы, в воздушно-сухом выщелоченном черноземе наблюдали дренирование УВ через слой 0-40 см при превышении объема их удерживания. Поскольку основной целью опытов была оценка влияния влаги на транспорт УВ в набухающих почвах, на поверхность воздушно-сухой почвы при имитации первичного загрязнения наносили смесь УВ в том же объеме, который впитывался в увлажненный до НВ чернозем (этот объем был существенно меньше, чем емкость удерживания почвы).

После быстрого впитывания УВ наблюдали их нисходящее продвижение и через 7 суток - остановку фронта на глубине 18-19 см. Распределение УВ в профиле колонки характеризовалось одним максимумом в поверхностном (0-2 см) слое; далее их концентрация последовательно снижалась, **рис. 6а.** В отличие от увлажненной, в воздушно-сухой почве исходное соот

ношение УВ в смеси (1:1:1) по профилю изменялось. В слое 0-10 см максимальным было содержание 1-метилнафталина, а минимальным - нонана; декалин и тетрадекан занимали промежуточное положение. Причиной повышенного удерживания 1-метилнафталина, очевидно, является большая (на 30-50%) сорбционная активность сухого выщелоченного чернозема в отно-

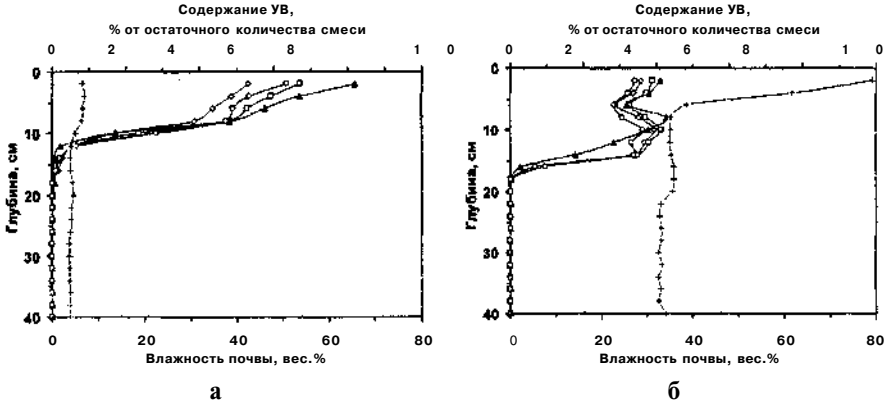


Рис.6. Распределение углеводородов (УВ) и влаги по глубине выщелоченного чернозема после впитывания УВ в воздушно-сухую почву (первичное загрязнение - а) и после 23-х месячного дренирования воды (вторичное загрязнение - б).

◇ н-Нонан, □ Декалин, ▲ 1-Метилнафталин, ○ н-Тетрадекан, ✕ Влага.

шении ароматических УВ в сравнении с насыщенными. По мере приближения к фронту УВ содержание 1-метилнафталина снижалось - вследствие его большего удерживания в верхних слоях почвы. Низкое содержание нонана в верхней части профиля не могло быть вызвано различиями в сорбции УВ (емкости сорбции нонана, декалина и тетрадекана на выщелоченном черноземе близки), и вероятно являлось следствием его повышенной летучести по сравнению с другими УВ.

После первичного загрязнения воздушно-сухого выщелоченного чернозема осуществляли дренирование воды (вторичное загрязнение). Как и в предварительно увлажненной почве, после 23 месяцев дренирования в профиле распределения УВ наблюдали два максимума содержания УВ: в поверхностном слое 0-2 см и на глубине 9-11 см - но, в отличие от нее, близких по величине. Глубина проникновения УВ в исходно воздушно-сухом черноземе была на 30% меньше, чем в почве, предварительно увлажненной до НВ.

В результате дренирования водой первично загрязненного воздушно-сухого выщелоченного чернозема в его профиле появлялся второй максимум (рис.6а), а граница проникновения УВ практически не смещалась, рис.6б. Очевидно, дренирование водой сопровождалось десорбцией и вытеснением из почвенных пор УВ, до дренирования образующих одну полосу в про-

филе почвы. Следствием этого была нисходящая миграция УВ в пределах зоны загрязнения (до 18-19 см), приводившая в итоге к образованию второго максимума. Процесс десорбции УВ изменял их распределение в профиле. Поскольку насыщенные УВ десорбировались черноземом быстрее ароматического 1-метилнафталина, конкурентно вытесняясь водой с поверхности выщелоченного чернозема, второй максимум содержания последнего отставал по глубине проникновения от остальных УВ на 20-30%.

4. Влияние процессов деградации углеводородов на их содержание в выщелоченном черноземе различной влажности

Сравнение профилей распределения УВ в загрязненном выщелоченном черноземе после дренирования воды разной длительности выявило достоверную тенденцию снижения их содержания от времени - как в увлажненной до НВ, так и в первоначально воздушно-сухой почве. Если концентрации УВ в почве после первичного загрязнения составляли 3,5-5%, то после 2-3-х летней фильтрации они значительно снизились - до 0,2-0,4 вес.%. В отсутствии заметного вклада испарения в транспорт УВ в увлажненной почве это свидетельствовало о влиянии их деградации на общее содержание и распределение в профиле.

Известно, что в загрязненных почвах в целом гораздо более интенсивно протекает биодеструкция УВ, чем их абиотическая деградация [Мироненко, Петров, 1995; Fass et al., 1997]. Для исследуемых УВ ранее была установлена концентрация - 3-3,5 вес.%, пороговая в отношении токсического воздействия УВ на микробиоценоз выщелоченного чернозема [Breus et al., 2001; Zaripova et al., 2001]. Поскольку количество УВ, впитывавшихся в колонки с естественной плотностью сложения почвы, было больше этой дозы, для оценки влияния более низких концентраций впитавшихся УВ на их деградацию мы изучили транспорт УВ в выщелоченном черноземе с плотностью сложения в слое 0-20 см 1,39-1,15 г/см³ (поровые объемы почвы в колонках соответственно 42-52%), предварительно увлажненном до НВ. Результаты показали, что в этих опытах объемы УВ, впитывавшихся в почву, были меньше. Зависимость относительной степени деградации УВ (40-95%) в выщелоченном черноземе от длительности фильтрации (2-33 месяца) указывала, что степень деградации УВ определялась не только временем их нахождения в почве, но и количеством впитавшихся УВ, **рис.7**. При одинаковой длительности фильтрации степень деградации УВ, внесенных в почву в концентрациях, превышавших пороговую дозу (от 3,5 до 6,5%), была меньше по сравнению с УВ, содержание которых (от 1 до 3%) не достигало этой дозы.

На степень деградации УВ особенно сильное влияние оказывал уровень исходной влажности выщелоченного чернозема. Если в предварительно увлажненной (до введения УВ) почве за двухлетний период дренирования воды деградировало около 95% от поступившего количества, то за этот же период в почве, загрязненной в воздушно-сухом состоянии, только 40%.

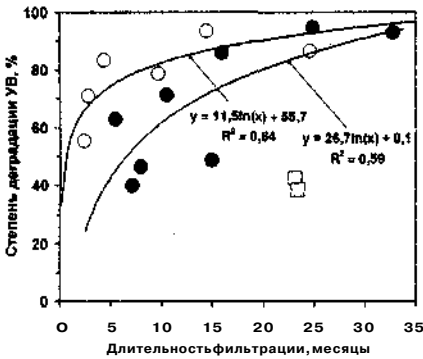


Рис.7. Влияние длительности фильтрации и количества углеводов (УВ), впитавшихся в почву, на их деградацию в выщелоченном черноземе.

○ Концентрация углеводов в почве 1-3 вес. %.

● Концентрация углеводов в почве 3,5-6,5 вес. %.

□ Воздушно-сухая почва.

Сплошные линии - логарифмические линии тренда.

5. Влияние природных цеолитов на барьерные функции выщелоченного чернозема

Учитывая, что почвенная влага является препятствием для инфильтрации УВ в почвах, мы предприняли попытку повысить ее содержание за счет внесения местных природных минералов - цеолитсодержащей породы (ЦСП). Результаты опытов показали, что введение в верхний (0-20 см) слой чернозема ЦСП в количестве от 5 до 25 вес. % увеличивало его влажность на 2-5% (**Рис.8**). В черноземе, не содержавшем ЦСП, влажность верхнего слоя

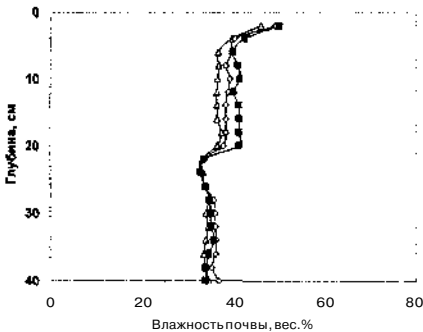


Рис.8. Распределение влаги по глубине выщелоченного чернозема, содержащего природные адсорбенты (увлажнение до наименьшей влагемкости в течение 6-суток).

△ Без адсорбента,

◇ 5% ЦСП,

■ 25% ЦСП.

была только на 3% больше в сравнении с нижним, а при внесении ЦСП (5% и 25%) она достоверно увеличивалась (соответственно, на 4 и 7%). Таким образом, была показана достаточно высокая водоудерживающая способность местной ЦСП.

При изучении процессов совместной 11-месячной фильтрации воды и смеси УВ в увлажненном (в течение 6 суток) до НВ выщелоченном черноземе, содержащем внесенную ЦСП, отмечали 3,5-5-и кратное снижение объема впитываемых УВ в сравнении с почвой без ЦСП. При этом все УВ смеси бы-

ли зафиксированы только в близком к поверхности слое (0-4 см), далее по глубине их содержание резко (на 95-99%) падало (Рис.9), тогда как в профиле почвы без ЦСП передний фронт УВ распространялся за 7 месяцев до глубины 25-27 см с максимумом при 23-25 см (Рис.5а).

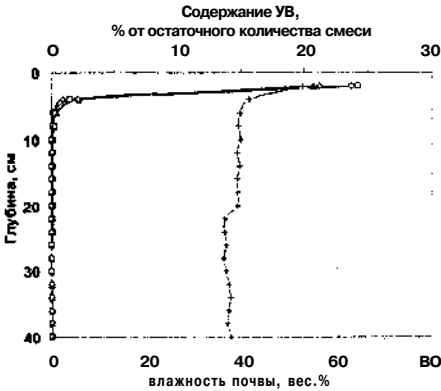


Рис.9. Распределение углеводородов (УВ) и влаги по глубине выщелоченного чернозема, содержащего 5% ЦСП после 11 месячного дренирования (увлажнение до наименьшей влагоемкости в течение 6-суток; вторичное загрязнение).

◇ n-Нонан, • Декалин,
▲ 1-Метилнафталин,
○ n-Тетрадекан, X Влага.

Таким образом, было показано, что внесение ЦСП в верхний слой водонасыщенного выщелоченного чернозема однородной структуры приводит к резкому увеличению защитного действия почвы в отношении проникновения УВ в нижележащие слои вследствие увеличения водного барьера на пути миграции УВ в почвенном профиле.

ВЫВОДЫ

1. Определены временные этапы структурной реорганизации порового пространства выщелоченного чернозема под воздействием почвенной влаги. Состояние наименьшей влагоемкости (НВ) достигается почвой уже через 6, а перестройка ее поровой структуры - только через 40 суток увлажнения. В период от 6 до 40 суток изменения в структуре порового пространства почвы происходят в основном за счет перераспределения влаги между порами разного размера, а не за счет изменения ее общего содержания.

2. При первичном загрязнении воздушно-сухой почвы в случае превышения объема удерживания жидкие углеводороды (УВ) дренируют через гумусовый (0-40 см) слой, а в предварительно увлажненную до НВ почву они впитываются ограниченно. Вторичное загрязнение вызывает перераспределение УВ в обоих случаях, а также увеличение глубины их проникновения только в предварительно увлажненной почве (за 2 года на 50%).

3. Различная длительность увлажнения почвы до НВ (6 и 40 суток) вызывает различия в объемах и глубине проникновения УВ. В первом случае при первичном загрязнении отмечали на 35-40% большие объемы впитыва-

ния УВ, а при вторичном - на 20% более глубокое проникновение УВ в почву.

4. При равных объемах УВ, поступивших в почву с однородной структурой и плотностью естественного сложения, продвижение их фронта увеличивается в последовательности: первичное загрязнение воздушно-сухой почвы < вторичное загрязнение воздушно-сухой почвы < первичное загрязнение увлажненной до НВ почвы < вторичное загрязнение увлажненной до НВ почвы.

5. Гумусовый слой выщелоченного чернозема однородной структуры, увлажненный до НВ, характеризуется высокими защитными свойствами и полностью задерживает нисходящее продвижение экзогенных УВ в нижние слои почвы и грунтовые воды.

6. Загрязнение УВ значительно уменьшает скорость фильтрации воды во всех исследованных почвах: в выщелоченном черноземе и серой лесной почве в 2 раза, в дерново-подзолистой - на 25%.

7. Вклад сорбции и естественной деградации различен в первоначально увлажненном до НВ и воздушно-сухом выщелоченном черноземе. В отличие от воздушно-сухой, в первоначально увлажненной почве вклад процессов сорбции-десорбции УВ в их транспорт и распределение не проявляется, а степень их деградации существенно выше.

8. Внесение местной цеолитсодержащей породы (ЦСП) в количестве не менее 5% в верхний (пахотный) слой выщелоченного чернозема однородной структуры достоверно увеличивает влажность почвы и за счет этого значительно усиливает ее барьерные функции в отношении нисходящей миграции УВ.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Рекомендуется внесение местных цеолитсодержащих пород в выщелоченный чернозем в качестве способа защиты нижних горизонтов почвы и грунтовых вод от загрязнения УВ.

2. Рекомендуется проведение испытаний тяжелосуглинистого выщелоченного чернозема при устройстве углеводородозащитных оболочек нефте- и нефтепродуктохранилищ.

3. Полученные результаты используются при создании прогнозных математических моделей переноса жидких углеводородных загрязнителей в набухающих суглинистых почвах.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Королева Н.В. Изучение миграции органического вещества по почвенному профилю/ Н.В. Королева, Е.В. Ефстифеева, И.П. Бреус// Республикан. конф. молодых ученых и специалистов: Тез.докл. - Казань, 1996. - С. 104.
2. Игнатъев Ю.А. Исследование процессов миграции органических веществ в типичных почвах Республики Татарстан/ Ю.А. Игнатъев, Е.В. Ефстифеева // Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан: Тез. докл. III Респуб. науч. конф. - Казань, 1997. - С. 189.
3. Ефстифеева Е.В. К вопросу защиты почв от загрязнения углеводородными жидкостями/ Е.В. Ефстифеева, Ю.А. Игнатъев, И.П. Бреус, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус// Проблемы охраны и рационального использования природных экосистем и биологических ресурсов: Материалы Всерос. науч.-практ. конф., посвященной 125-летию И.И. Спрыгина - Пенза, 1998. - С.392-394.
4. Бреус И.П. Лизиметрические исследования миграции веществ в почвах Волжско-Камской Лесостепи/ И.П. Бреус, Ю.А. Игнатъев, Е.В. Ефстифеева, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов, Ю.А. Куликов// Лизиметрические исследования почв: Тез. докл. 1-ой Всерос. конф. - М., 1998. - С.146-148.
5. Ефстифеева Е.В. Использование стационарных лизиметров для исследования процессов миграции углеводородов в почвах и почвенно-грунтовых водах/ Е.В. Ефстифеева, Ю.А. Игнатъев, И.П. Бреус// Процессы и оборудование экологических производств: Сб. тр. IV трад. науч.-техн. конф. стран СНГ - Волгоград, 1998. - С. 190-191.
6. Бреус И.П. Лизиметрические исследования миграции углеводородов в почвах/ И.П. Бреус, Е.В. Ефстифеева, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов// Лизиметрические исследования в агрохимии, почвоведении, мелиорации и агроэкологии: Тез. докл. Всерос. симп. - М., 1999. - С. 119-122.
7. Ефстифеева Е.В. Экспериментальное исследование углеводородного загрязнения почвы/ Е.В. Ефстифеева, Ю.А. Игнатъев, И.П. Бреус, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус, Ю.А. Куликов// Экологические проблемы и пути их решения в зоне Среднего Поволжья: Тез. докл. Всерос. конф. - Саранск, 1999. - С.64-66.
8. Breus I.P. Transport and distribution of hydrocarbons in soil profile as affected by soil structure and moisture/ I.P. Breus, E.V. Efstifeeva, V.A. Breus, S.A.Neckludov, Yu.A.Ignatiev// Environmental Radioecology and Applied Ecology. -1999. - V.5. - № 2. - P.3-13
9. Ефстифеева Е.В. Экологические проблемы миграции углеводородов в почвах/ Е.В. Ефстифеева, И.П. Бреус// Химия в окружающей среде: Сб. науч. тр. - Казань: Изд-во Экоцентр, 2000. - С. 17-21.
10. Бреус И.П. Экспериментальное моделирование процессов переноса нерастворимых в воде органических веществ в почвах/ И.П. Бреус, Е.В. Ефстифеева, Ю.А. Игнатъев, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус// Почвы в XXI веке: Тез. докл. III съезда Докучаевского о-ва почвоведов - М.: Изд-во Почвенного института, 2000. - С. 140-141.

11. Ефстифеева Е.В. Транспорт и распределение жидких углеводородов в увлажненном выщелоченном черноземе/ Е.В. Ефстифеева, Ю.А. Игнатъев, С.А. Неклюдов// Биология - наука 21-го-века: Тез. докл. 5-й конф. мол. ученых. Секция Почвоведение. - Пушкино, 2001. С.225-226.

12. Бреус И.П. Миграция углеводородов в увлажненном до состояния полевой влагоемкости выщелоченном черноземе/ И.П. Бреус, Ю.А. Игнатъев, Е.В. Ефстифеева, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус// Доклады РАСХН.- 2002. - № 4. - С.34-37.

13. Смирнова-Ефстифеева Е.В. Экспериментальное исследование фильтрации жидких углеводородов в почвах/ Е.В. Смирнова-Ефстифеева, В.Г. Сарандов// Биология - наука 21-го-века: Тез. докл. 6-й конф. мол. ученых. Секция Почвоведение. - Пушкино, 2002. №94.

14. Бреус И.П. Лизиметрический стационар Казанского госуниверситета (КГУ)/ И.П. Бреус, Е.В. Смирнова-Ефстифеева, Г.Р. Садриева, Л.Д. Полякова, Ю.А. Игнатъев, С.А. Неклюдов, В.А. Бреус// Агрохимический вестник. - 2003. - №2. - С.12-14.

15. Breus I.P. The natural attenuation of hydrocarbons in leached chernozem with different moisture contents/ I.P. Breus, E.V. Smirnova-Efstifeeva, S.A. Neckludov, V.A. Breus// In-Situ and On-Site Bioremediation: Poster Abstracts of the 7-th Internat. Symp. USA, Orlando, 2003. N204.

Подписано в печать 21.04.03. Формат 60x84 1/16.
Усл. п.л. 1,25. Договор № 7 от 21.04.03.Тираж 100.

Лаборатория оперативной печати ТГТИ.
420036, г. Казань, ул. Побежимова, 47а, тел. 711429.