ПОДВИЖНОСТЬ ХЛОРИД-ИОНОВ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

ПЕТРОВ В. Г., ХАННАНОВ Д. А., БАЛИЦКИЙ Я. А.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Исследована подвижность хлорид-ионов в дерново-подзолистой почве при ее загрязнении хлоридами калия и натрия в количествах 5 и 20 ПДК по хлорид-иону. Установлено, что хлорид-ион имеет высокую подвижность в загрязненном почвенном слое при воздействии атмосферных осадков в виде дождя. Период полувыведения составил от 15 до 70 суток. Имеется существенное отличие поведения хлорид-ионов в почве при загрязнении хлоридами калия и натрия. При загрязнении хлоридом натрия значительно снижается скорость фильтрации воды и, соответственно, снижается скорость выделения хлорид-ионов из загрязненной почвы. Эту особенность следует учитывать при организации мониторинга загрязнения хлоридами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: загрязнение почвы, подвижность хлорид-иона, хлорид калия, хлорид натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Использование хлоридов нашло широкое применение в различных сферах деятельности. В сельском хозяйстве хлорид калия широко используется в качестве калийного удобрения [1, 2]. Избыточное внесение хлористого калия в почву может привести к ее загрязнению [3]. Следствием развития автомобильного транспорта и необходимость его использования в длительный зимний период в России, и в Удмуртской Республике, в частности, является необходимость использования антигололедных средств. В состав различных антигололедных средств входят хлориды, например, хлорид натрия (техническая соль «галит», песчано-солевая смесь) [4]. Поэтому почвы вблизи автомобильных дорог загрязнены хлоридами, что ведет к засолению и деградации почв [4 – 6]. Кроме этого, хлориды щелочных металлов могут быть в отходах различных производств. В частности, реакционные массы уничтожения люизита содержат хлорид натрия, который может попасть в окружающую среду с отходами такого производства [7, 8].

В связи с этим актуальной является вопрос исследования особенностей поведения загрязнений хлоридами в почвах и разработка методов контроля и мониторинга загрязнений, разработка способов санации и реабилитации загрязненных территорий [9, 10]. В данной работе проведено исследование подвижности хлорид-ионов при загрязнении хлоридами калия и натрия наиболее типичной для Удмуртии дерново-подзолистой почвы [11].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Подвижность хлорид-ионов в почве для хлоридов калия и натрия изучалась на экспериментальном стенде [12], который представляет конструкцию из нескольких колонок и дозирующего устройства. В колонки помещался образец почвы, и проводилось его загрязнение. Затем через загрязненный образец из дозирующего устройства пропускалась дистиллированная вода. В нижней части колонки устанавливалось фильтрующее устройство, после которого отбирались фракции воды, прошедшей через загрязненный образец. Стенд, моделируя воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхность почвы, позволяет определять объем пропущенной воды и скорость ее прохождения через загрязненный образец. Исследования проводились при комнатной температуре. Для расчета констант скорости перехода хлорид-ионов арсенита натрия в раствор использовались элементы теории гетерогенных химических процессов [13], а также разработанный специально для экспериментального стенда способ расчета кинетики данного процесса [14].

В экспериментах использовались вещества KCl и NaCl квалификации «х.ч.». Загрязнение почвы хлоридами щелочных металлов проводили в количествах 5 и 20 ПДК по хлорид-иону (ПДК для KCl составляет 360 мг/кг или 171,5 мг/кг хлорид-иона [3]). Характеристика дерново-подзолистой почвы приведена в табл. 1. Фоновое содержание растворимых хлоридов в почве составляло 2,3 мг/кг. Анализ хлорид-ионов в фильтрате проводили по ГОСТ 26425-85. Сущность метода заключается в титровании хлорид-иона в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с хлорид-ионом труднорастворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой [15].

Таблица 1

Характеристика дерново-подзолистой почвы

Тип почвы	Разновидность почвы по механическому составу	Гумус, %	pH	
			Водной вытяжки по ГОСТ 26423-85	Солевой вытяжки по ГОСТ 26483-85 – ГОСТ 26490-85
Дерново-сильноподзолистая слабосмытая	Тяжелосуглинистая	1,58	6,23	5,22

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность хлорид-ионов при загрязнении KCl:

В табл. 2 и на рис. 1 приведены зависимости степени выделения хлорид-ионов из загрязненной почвы в зависимости от объема пропущенной воды при загрязнении почвы 5 и 20 ПДК по хлорид-иону. Скорость фильтрации воды через загрязненный слой почвы составляла $\omega = 2,5 - 2,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с.

Таблица 2

Зависимость степени выделения хлорид-ионов при загрязнении KCl от объема пропущенной воды

№ п/п	Объем пропущенной воды, мл	Степень выделения, α	
		Загрязнение 5 ПДК по хлорид-иону	Загрязнение 20 ПДК по хлорид-иону
1	100	0,1633	0,0905
2	200	0,3976	0,3489
3	300	0,6477	0,7092
4	400	0,7221	0,9067
5	500	0,7398	0,9167
6	600	0,7464	0,9194
7	700	0,7488	0,9196
8	800	0,7500	0,9197
9	900	0,7502	0,9198
10	1000	0,7508	0,9199
11	1100	0,7516	0,9120

На основании полученных зависимостей был определен порядок процесса выделения (табл. 3) и рассчитаны параметры подвижности хлорид-иона в загрязненной почве данные (табл. 4) [14].

Таблица 3

Порядок процесса выделения хлорид-ионов при загрязнении KCl

Степень выделения, α	Порядок процесса выделения, n
0,4	0,95
0,5	1,00
0,6	1,05

Из табл. 2, 4 и рис. 1 видно, что хлорид-ион достаточно быстро вымывается из загрязненной почвы. Это не противоречит известным данным [16]. Скорость его вымывания существенно выше, чем у арсенит-иона, если сравнивать анионные формы загрязняющих веществ [8]. В то же время весь хлорид-ион не вымывается из почвы, остаточное содержание в почве составляет 200 – 300 мг/кг, что выше значений ПДК.

Рис. 1. Зависимость степени выделения хлорид-ионов – α от объема пропущенной воды при загрязнении KCl в количестве 5 и 20 ПДК по хлорид-иону

Таблица 4

Параметры подвижности хлорид-ионов в почве при загрязнении KCl

Уровень загрязнения хлорид-ионами	Наблюдаемая константа выделения, k_d , с^{-1}	Период полувыведения $T_{0,5}$, суток
5 ПДК	$8,963 \cdot 10^{-5}$	28,5
20 ПДК	$1,660 \cdot 10^{-4}$	15,4

Подвижность хлорид-ионов при загрязнении NaCl:

В ходе проведенных исследований было установлено, что поведение в почвах хлорид-ионов при загрязнении NaCl отличается от их поведения при загрязнении KCl. В табл. 5 и на рис. 2 приведены зависимости степени выделения хлорид-ионов от количества пропущенной воды при загрязнении 5 и 20 ПДК по хлорид-иону.

Таблица 5

Зависимость степени выделения хлорид-ионов при загрязнении NaCl от объема пропущенной воды

№ п/п	Объем пропущенной воды, мл	Степень выделения, α	
		Загрязнение 5 ПДК по хлорид-иону	Загрязнение 20 ПДК по хлорид-иону
1	100	0,2000	0,0150
2	200	0,5832	0,2050
3	300	0,7676	0,5016
4	400	0,8302	0,5866
5	500	0,8472	0,6482

Из рис. 1 и 2 видно, что характер зависимостей $\alpha = f(V)$ для 2-х веществ различается. Также при загрязнении NaCl существенно снизилась скорость фильтрации воды через загрязненный почвенный слой, примерно в 10 раз для загрязнения 5 ПДК и примерно в 30 раз при загрязнении 20 ПДК. На рис. 3 приведены зависимости скорости фильтрации воды от объема пропущенной воды.

Такое различие объясняется влиянием натрия на структуру почвы. По данным [16] обменный натрий оказывает негативное влияние на физические и физико-механические свойства почв. По мере увеличения доли натрия в составе обменных катионов усиливается разрушение почвенной структуры, возрастают пептизация тонкодисперсных частиц, набухание, пластичность и липкость почвы, снижаются пористость, особенно некапиллярная, и скорость фильтрации. В лиотропном ряду (по Гедройцу) натрий находится значительно левее калия, поэтому насыщенные натрием коллоиды легко пептизируются [2]. Этим объясняется снижение скорости фильтрации и различие поведения хлорид-ионов в почве.

Рис. 2. Зависимость степени выделения хлорид-ионов – α от объема пропущенной воды при загрязнении NaCl в количестве 5 и 20 ПДК по хлорид-иону

Рис. 3. Зависимость скорости фильтрации – ω , от объема пропущенной воды при загрязнении NaCl в количестве 5 и 20 ПДК по хлорид-иону

Для расчета параметров подвижности хлорид-ионов при загрязнении NaCl была выбрана средняя скорость фильтрации на участке 100 – 400 мл, что составило для загрязнения 5 ПДК $\omega = 1,8 \cdot 10^{-2}$ мл/с; 20 ПДК $\omega = 1,6 \cdot 10^{-2}$ мл/с. Рассчитанный порядок процесса выделения приведен в табл. 6. Порядок процесса выделения был принят равным единице. Результаты расчета параметров подвижности хлорид-ионов приведены в табл. 7.

Таблица 6

Порядок процесса выделения хлорид-ионов при загрязнении NaCl

Степень выделения, α	Порядок процесса выделения, n
0,4	0,60
0,5	0,58
0,6	0,50

Параметры подвижности хлорид-ионов в почве при загрязнении NaCl

Уровень загрязнения хлорид-ионами	Наблюдаемая константа выделения, K_d, c^{-1}	Период полувыведения $T_{0,5}$, суток
5 ПДК	$8,112 \cdot 10^{-5}$	31,5
20 ПДК	$3,600 \cdot 10^{-5}$	71,0

ВЫВОДЫ

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

Хлорид-ион имеет высокую подвижность в дерново-подзолистой почве при загрязнении хлоридами щелочных металлов. Период полувыведения колеблется от 15 до 70 суток, что связано с высокой растворимостью хлоридов и слабой удерживающей способностью почвы по отношению к хлорид-иону. Несмотря на это, остаточное содержание хлорид-ионов после вымывания наиболее подвижной части хлоридов превышает значение ПДК.

Имеется существенное отличие поведения хлорид-ионов в почве при загрязнении хлоридами калия и натрия. При загрязнении хлоридом натрия значительно снижается скорость фильтрации воды и, соответственно, снижается скорость выделения хлорид-ионов из загрязненной почвы, что связано с влиянием натрия на разрушение структуры почвы. Чем выше концентрация натрия, тем медленней хлорид-ион удаляется из почвы. Такую особенность следует учитывать при организации мониторинга загрязнения хлоридами, особенно в случае применения антигололедных средств. Использование хлорида натрия в качестве антигололедного средства имеет серьёзные негативные экологические последствия и ведет к разрушению структуры почвы и увеличению содержания хлорид-ионов (засолению) в верхнем почвенном горизонте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимия / под ред. Б.А. Ягодина. М.: Агропромиздат, 1989. 639 с.
2. Смирнов П. М., Муравин Э. А. Агрохимия. М.: Колос, 1977. 240 с.
3. ГН 2.1.7.2041-06 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293850/4293850511.htm> (дата обращения 11.04.2019).
4. Пироговская Г. В., Хмелевский С. С. Содержание натрия, хлоридов и сульфатов в почвах г. Минска. URL: http://aw.belal.by/russian/science/soilandagro_pdf/44/44-28.pdf (дата обращения 04.04.2019).
5. Конрабаева Г. А., Якименко В. Н. Содержание и распределение галогенов в почвенном профиле естественных и антропогенных экосистем юга Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2012. № 4(20). С. 21-35.
6. Шумилова М. А., Садиуллина О. В., Петров В. Г. Исследование загрязненности снежного покрова на примере города Ижевска // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и Химия. 2012. Вып. 2. С. 83-89.
7. Петров С. П., Корякин Ю. Н., Холстов В. И., Завьялова Н. В. Математическое моделирование процесса щелочного гидролиза люизита // Российский химический журнал. 1995. Т. 39, № 4. С. 15-17.
8. Петров В. Г., Шумилова М. А. Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 175 с.
9. Сорокин Н. Д., Королева Е. Б., Лосева Е. В., Осинцева Н. В. Пособие по вопросам изучения загрязненных земель и их санации. СПб., 2012. 119 с.
10. Шумилова М. А. Совершенствование экологического мониторинга урбанотерриторий на примере города Ижевска // Наука Удмуртии. 2018. № 4(86). С. 116-119.
11. О состоянии окружающей природной среды Удмуртской Республики в 2015 г.: Государственный доклад. Ижевск: ИЖГТУ, 2016. 261 с.
12. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах // Патент РФ № 2590554, 2016.
13. Киреев В. А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
14. 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. 249-252.
15. ГОСТ 26425-85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023486> (дата обращения 04.04.2019).
16. Орлов Д. С., Малинина М. С., Мотузова Г. В., Садовникова Л. К., Соколова Т. А. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.

MOBILITY OF THE CHLORIDE IONS IN SOD-PODZOLIC SOIL UNDER POLLUTION BY CHLORIDES OF ALKALI METALS

Petrov V. G., Khannanov D. A., Balitsky Ya. A.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The mobility of chloride ions in sod-podzolic soil was investigated in case of its contamination with potassium and sodium chlorides in amounts of 5 and 20 MPC by chloride ion. The studies were carried out on a laboratory bench that simulates the impact of precipitation in the form of rain on the contaminated soil layer. It was found that chloride ion has high mobility in sod-podzolic soil contaminated with alkali metal chlorides. The half-life varies from 15 to 70 days, which is due to the high solubility of chlorides and weak soil retention capacity in relation to chloride ion. Despite this, the residual content of chloride ions after the leaching of the most mobile part of chlorides exceeded the MPC value. There is a significant difference in the behavior of chloride ions in the soil when contaminated with potassium and sodium chlorides. When contaminated with sodium chloride, the rate of water filtration through the soil layer is significantly reduced and, accordingly, the rate of chloride ions release from the contaminated soil is reduced. This is due to the effect of sodium on the destruction of soil structure. With a high sodium content, chloride ion is slowly removed from the soil. This feature should be taken into account when monitoring chloride pollution, especially in the case of use of anti-icing agents. The use of sodium chloride as an anti-icing agent has serious negative environmental consequences and leads to the destruction of the soil structure and an increase in the content of chloride ions (salinization) in the upper soil horizon.

KEYWORDS: soil contamination, chloride ion mobility, potassium chloride, sodium chloride.

REFERENCES

1. *Agrokimiya* [Agrochemistry]. Ed. B.A. Yagodin. Moscow: Agropromizdat Publ., 1989. 639 p.
2. Smirnov P. M., Muravin E. A. *Agrokimiya* [Agrochemistry]. Moscow: Kolos Publ., 1977. 240 p.
3. *Predelno dopustimye koncentracii khimicheskikh veshchestv v pochve. Gigienicheskie normativy GN 2.1.7.2041-06* [The maximum permissible concentration (MPC) of chemical substances in the soil. Hygienic standards GN 2.1.7.2041-06]. URL: <http://yav.org.ru/laws/nature/pdk/soil.htm> (accessed April 11, 2019).
4. Pirogovskaya G. V., Khmelevsky S. S. *Soderzhaniye natriya, khloridov i sulfatov v pochvakh g.Minska* [The content of sodium, chlorides and sulfates in the soils of the city of Minsk]. URL: http://aw.belar.by/russian/science/soilandagro_pdf/44/44-28.pdf (accessed April 4, 2019).
5. Konarbaeva G. A., Yakimenko V. N. *Soderzhaniye i raspredeleniye galogenov v pochvennom profile yestestvennykh i antropogennykh ekosistem yuga Zapadnoy Sibiri* [Content and distribution of halogens in soil profile of natural and man-made ecosystems in the south of Western Siberia]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya* [Bulletin of Tomsk State University. Biology], 2012, no. 4(20), pp. 21-35.
6. Shumilova M. A., Sadiullina O. V., Petrov V. G. *Issledovanie zagryaznennosti snezhnogo pokrova na primere goroda Izhevsk* [Study of snow cover contamination by example of Izhevsk]. *Vestnik Udmurtskogo Universiteta. Seriya Fizika i Khimiya* [The Bulletin of Udmurt University. Series: Physics, Chemistry, 2012, iss. 2, pp. 83-89.
7. Petrov S. P., Kopyakin Yu. N., Kholstov V. I., Zav'yalova N. V. *Matematicheskoye modelirovaniye protsessa shchelochnogo gidroliza lyuizita* [Mathematical modeling of the process of alkaline hydrolysis of lewisite]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 1995, vol. 39, no. 4, pp. 15-17.
8. Petrov V. G., Shumilova M. A. *Povedeniye arsenita natriya v pochvakh Udmurtii* [The behavior of sodium arsenite in the soils of the Udmurt Republic]. Izhevsk: IM UB RAS Publ., 2016. 176 p.
9. Sorokin N. D., Koroleva E. B., Loseva E. V., Osintseva N. V. *Posobiye po voprosam izucheniya zagryaznennykh zemel' i ikh sanatsii*. [Manual on the study of contaminated land and their rehabilitation]. St. Petersburg, 2012. 119 p.
10. Shumilova M. A. *Sovershenstvovaniye ekologicheskogo monitoringa urbanoterritoriy na primere goroda Izhevsk* [Improving the environmental monitoring of urban areas on the example of the city of Izhevsk]. *Nauka Udmurtii* [Science of Udmurtia], 2018, no. 4(86), pp. 116-119.
11. *O sostoyanii okruzhayushchej prirodnoy sredy Udmurtskoy Respubliki v 2015 g.* [About the condition of the environment of the Udmurt Republic in 2015]. State report. Izhevsk: ISTU, 2016. 261 p.
12. Petrov V. G., Shumilova M. A. *Sposob issledovaniya osobennostey povedeniya zagryaznjayushchikh veshchestv v pochvakh* [Method for investigating the behavior of pollutants in soils]. *Patent RU 2590554*, 2016.
13. Kireev V. A. *Kurs fizicheskoy himii* [Course of physical chemistry]. Moscow: Himiya Publ., 1975. 776 p.
14. Petrov V. G., Shumilova M. A. *Sposob izucheniya v laboratornykh usloviyakh podvizhnosti technogennykh zagryazneniy v pochve* [Way of studying in laboratory conditions of mobility of technogenic pollutions in the soil]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 249-252.
15. GOST 26425-85. *Pochvy. Metody opredeleniya iona khlorida v vodnoy vytyazhke* [Soils. Methods for the determination of chloride ion in a water extract]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023486> (accessed April 4, 2019).
16. Orlov D. S., Malinina M. S., Motuzova G. V., Sadovnikova L. K., Sokolova T. A. *Khimicheskoye zagryazneniye pochv i ikh okhrana: Slovar'-spravochnik* [Chemical contamination of soils and their protection: Handbook]. Moscow: Agropromizdat Publ., 1991. 303 p.

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: petrov@udman.ru

Ханнанов Денис Альбертович, аспирант УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: hannanov-denis@mail.ru

Балицкий Яков Андреевич, аспирант УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: balit18@ya.ru