

ЛАНДШАФНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НДМГ

А.П. Ворожейкин, Ю.В. Проскураков, А.В. Пузанов

Выявлены закономерности ландшафтно-геохимического и биогеохимического поведения несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в районах падения отделяющихся частей ракет-носителей.

Ракетно-космическая деятельность является одним из источников загрязнения окружающей среды, что, в частности, обусловлено использованием высокотоксичных ракетных топлив.

Географическое положение космодромов, эксплуатируемых Россией, таково, что трассы пусков проходят главным образом над сушей. Вследствие этого территории площадью около полутора сотен тысяч квадратных километров подвержены постоянному загрязнению ракетным топливом, основными путями поступления которого в ландшафты являются аэрогенное рассеивание и проливы при падении остаточных частей ступеней ракет-носителей на земную поверхность.

Среди жидких ракетных топлив главными токсикантами являются несимметричный диметилгидразин (НДМГ) и его производные. После отделения первой ступени ракеты-носителя в топливных баках остается около 2 т НДМГ, второй – примерно 500 кг НДМГ. НДМГ относится к группе канцерогенных и мутагенных агентов первого класса опасности воздействия на человека и в природе не встречается. ПДК НДМГ в воздухе над открытыми участками местности составляет 0,001 мг/м³, в воде – 0,02 мг/л, временный предельно допустимый уровень (ПДУ) в почве – 0,1 мг/кг [1].

Исследования по влиянию падений остаточных частей ступеней ракет-носителей на экологическое состояние окружающей среды проводятся с 1991 года в большинстве районов падений космодрома «Байконур» в Центральном Казахстане, Томской, Омской, Новосибирской областях, республиках Алтай, Тува, Хакасия, Саха. Методологической основой оценки экологического состояния районов падений остаточных частей ступеней ракет-носителей является системный анализ аккумуляции и миграции НДМГ в элементарных и каскадных ландшафтно-геохимических системах.

НДМГ и его производные в компонентах окружающей среды определяли в ГНЦ - «Институт Биофизики» и «Прикладная химия», в Сертификационном контрольно-аналитическом центре Химического факультета МГУ.

НДМГ - азотосодержащее ракетное топливо. Он является слабым основанием и активным восстановителем, легко окисляется различными окислителями с образованием диметиламина, тетраметилтетразена, формальдегида, нитроздиметиламина, метилендиметилгидразина и других продуктов [2,3]. Его поведение в ландшафтах определяют высокая испаряемость, окисляемость кислородом воздуха, хорошая растворимость в окислительных нейтральных и щелочных водах, высокая сорбционная способность.

НДМГ обладает большой устойчивостью в почве и растениях, хорошо мигрирует в профиле почвы [4-10]. Выявлена отчетливая зависимость поглощения НДМГ почвой от содержания в ней органического вещества и его прочная связь с органоминеральным комплексом почвы [4]. НДМГ поглощается почвами по ионообменному механизму: чем выше катионообменная емкость почвы, тем больше степень поглощения НДМГ. Выявлено, что глинистые почвы сорбируют 76-90 % НДМГ, а песок лишь 2-46% [9].

Снижение концентрации НДМГ в почве происходит неравномерно: наиболее резко уменьшается содержание в первые пять дней [9], что указывает как на прочное поглощение его элементами почвы, так и на наличие процессов разложения НДМГ на продукты его окисления, концентрации которых в первые сутки после начала опытов увеличиваются в 2 раза.

При периодическом поступлении НДМГ на поверхность почвы опасность загрязнения подземных грунтовых вод и растительности зависит от величины его десорбции. Известно, что из глин НДМГ вымывается в количестве около 2,7%, а из песка – около 30%. Такая низкая степень десорбции, очевидно, связана или с высокой степенью окисления НДМГ при сорбции, или с высокой силой связи НДМГ с почвой.

Наряду с поглощением и окислением, НДМГ испаряется с поверхности почвы. При внесении 1000 мг/кг НДМГ с поверхности испаряется 0,3% за сутки, что указывает на то, что основная часть НДМГ претерпевает изменения уже в почве [4].

Условия для сохранности и миграции НДМГ в ландшафтах весьма различаются по сезонам года [11]. Наиболее благоприятен для стабильности НДМГ в экосистемах зимний период, а для миграции – период весеннего снеготаяния и половодья. НДМГ способен консервироваться в снежном покрове, и во время снеготаяния мигрирует вместе с талыми водами. Менее благоприятен для миграции НДМГ холодный предзимний период, так как в этом случае ракетное топливо аккумулируется в почвах в пределах мест падений ОЧРН. Наименее благоприятным для миграции и сохранности НДМГ в природной среде является теплый сезон. Высокие температуры, дефицит осадков, обилие УФ-радиации способствуют быстрому разложению топлива.

Влияние ландшафтно-геохимических условий на поведение НДМГ. Эколого-геохимические исследования в Центральном Казахстане позволили представить общую схему загрязнения мест падений первых ступеней ракет-носителей и схему миграции и аккумуляции НДМГ в почвах данных районов падений [12-14].

При ударе о землю первая ступень ракеты-носителя разрушается и формируется ореол рассеяния механических фрагментов ступени с радиусом 100-120 м. Некоторое количество топлива, оставшееся в двигательной установке и трубопроводах ступени, после взрыва и ее разрушения, как правило, разливается на месте падения этих частей. Максимальные концентрации НДМГ в почве приурочены к зоне разброса двигательной установки, радиусом 10-15 м. Эпицентр аномалии обусловлен пятном разлива топлива, периферийная зона аномалии формируется, главным образом, за счет аэрогенного рассеивания НДМГ в момент взрыва компонентов ракетного топлива. Так как температура при взрыве достаточно высока, а летучесть НДМГ с увеличением температуры резко возрастает, часть топлива не сгорает, а рассеивается в атмосфере. Падения остаточных частей ступеней ракет-носителей не всегда сопровождаются взрывом компонентов ракетного топлива. В ряде случаев большая часть топлива не сгорает, а проливается на поверхность земли.

При взрыве топлива концентрации НДМГ в почве эпицентра падения больше ПДУ лишь в несколько раз, а на периферии места падения они, как правило, не превышают до-

пустимые нормы. В случае неэффективного взрыва и пролива топлива, содержание НДМГ в почве эпицентра может превышать ПДУ в 100 и более раз. В данном случае на месте падения формируются сильноконтрастные геохимические аномалии, имеющие локальный характер. Судьба этих аномалий зависит как от ландшафтно-геохимических условий места падения, так и от других факторов (сезон года, уклон местности, механический состав почв и грунтов).

Почвенный покров районов падений Центрального Казахстана характеризуется комплексностью. Различные типы почв обладают неодинаковой способностью к устойчивости техногенным нагрузкам, при этом отдельные их свойства могут способствовать или препятствовать накоплению компонентов ракетного топлива.

Автономные ландшафты мелкосопочника и пенеппленов со светло-каштановыми, бурыми пустынно-степными, бурыми малоразвитыми почвами на элювии и элювиоделлювии коренных пород по щелочно-кислотным и окислительно-восстановительным условиям представляют собой арену, благоприятную для окисления НДМГ и миграции продуктов его окисления с поверхностным и внутрипочвенным стоком. На пенеппенизированных равнинах, сложенных водоупорными глинами и суглинками, с бурыми сильносолонцеватыми почвами, солонцами и солончаками проникновение НДМГ и продуктов его окисления в почвенную толщу затруднено, что создает условия для накопления НДМГ в верхних горизонтах почв и его миграции с поверхностным стоком в долины рек, лога, местные депрессии, которые являются приемниками НДМГ. В почвах с окислительной обстановкой автономных и трансэлювиальных ландшафтов НДМГ сорбируется гумусовым веществом и пылеватыми частицами поверхностных горизонтов почв и мигрирует в иллювиальные горизонты (рис. 1). Низкое содержание гумуса и окислительная среда зональных почв не способствуют длительному сохранению НДМГ.

В подчиненных почвах с переменным окислительно-восстановительным режимом (полугидроморфные и гидроморфные солонцы, луговые и обыкновенные солончаки, лугово-болотные и аллювиально-луговые почвы) НДМГ, как правило, сохраняется. Он закрепляется в гумусовом (рис. 2) и в глеевом горизонтах.

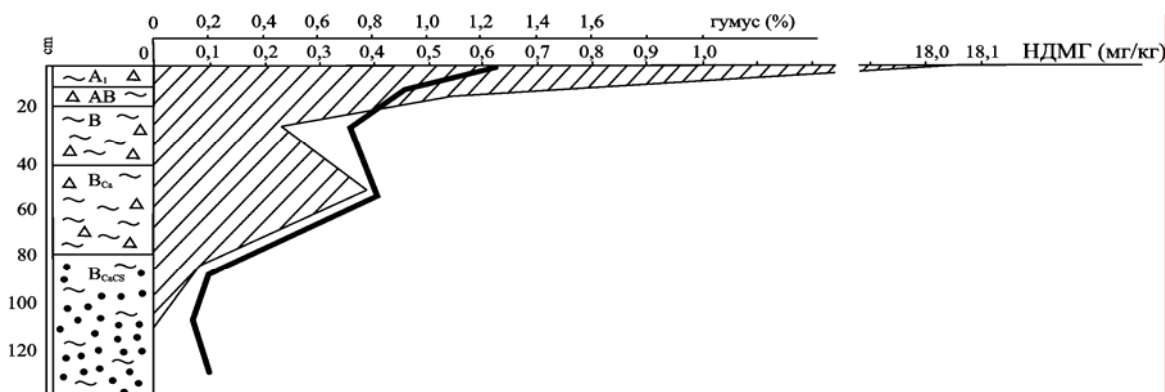


Рис. 1. Распределение НДМГ и гумуса в бурой пустынно-степной почве (Казахстан)

Эколого-геохимические исследования в районах падений вторых ступеней ракет носителей в Северном Казахстане и в Алтае-Саянской горной стране выявили значительно низкий уровень загрязнения этих территорий НДМГ, т.к. вторые ступени ракет-носителей отделяются и разрушаются на больших высотах (20-25 км) и основная часть

остатков топлива рассеивается и испаряется в атмосфере. На землю может попасть лишь та часть НДМГ, которая сохранилась в двигательной установке и трубопроводах. В отличие от районов падений первых ступеней уровень концентрации загрязнителя в почве не превышает 0,15 – 0,20 мг/кг.

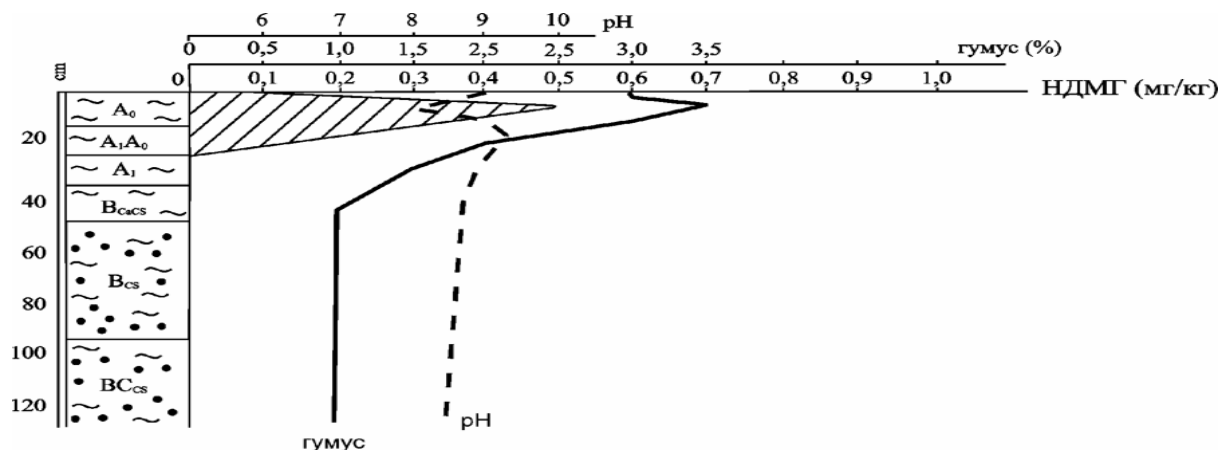


Рис. 2. Распределение НДМГ, гумуса и pH в луговом солончаке (Казахстан)

В районе падений, расположенном на сопредельных территориях Омской и Новосибирской областей России и Павлодарской области Казахстана загрязнение гумусовых горизонтов почв тяготеет к замкнутым озерным котловинам и вершинам грив. На вершинах грив НДМГ накапливается в гумусовых горизонтах луговых осолоделых черноземов. С поверхностными дождевыми и талыми щелочными водами НДМГ, переходя в подвижную форму, мигрирует в местные депрессии – межгривные понижения – и озерные котловины. Встретив на своем пути резко восстановительную глеевую и сероводородную среду, он накапливается в сорowych солончаках и донных отложениях озер. Уровни накопления НДМГ донными осадками находятся в пределах 0,02-0,12 мг/кг.

В Алтае-Саянской горной стране НДМГ аккумулируется в высокогорных котловинах, днищах реликтовых долин, котловинообразных понижениях поверхностей выравнивания и криогенно-мерзлотных комплексах межгорных котловин горно-лесного пояса. Занимая подчиненные позиции в ландшафтно-геохимических катенах районов падений, они обладают благоприятными условиями для накопления НДМГ.

Устойчивость НДМГ в почвах. НДМГ относится к высокостабильным соединениям, накапливающимся в объектах окружающей среды. На методологической основе оценки устойчивости и техногенной стабильности почв, базирующейся на анализе свойств и режимов почв, контролирующих процессы трансформации, накопления и выноса техно-

ЛАНДШАФНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НДМГ

генных веществ в почвенной толще [15], разработана схема устойчивости НДМГ в почвах районов падений Горного Алтая. Эта схема может быть использована для разных природно-климатических зон.

Почвы Горного Алтая по условиям миграции НДМГ объединены в две большие группы. Первая группа - почвы окислительно-го ряда, вторая – почвы с переменным окис-

лительно-восстановительным режимом. Внутри этих групп почвы отличаются по щелочно-кислотным условиям и количеству органического вещества (таблица 1). По степени устойчивости НДМГ в почве ландшафты Горного Алтая были подразделены на три основные группы: с высокой, средней и слабой устойчивостью (табл. 2).

Таблица 1

Критерии устойчивости НДМГ в почвах Горного Алтая

| | Окислительные | | | Окислительно-восстановительные условия | |
|------|---------------------|----------------------|----------------------|--|----------------------|
| | Гумус, % | | | | |
| рН | <5 | 5-10 | >10 | 5-10 | >10 |
| <6,5 | | средняя устойчивость | высокая устойчивость | высокая устойчивость | высокая устойчивость |
| >6,5 | низкая устойчивость | средняя устойчивость | | | |

Таблица 2

Устойчивости НДМГ в почвах Горного Алтая

| Степень устойчивости | Почвы |
|----------------------|---|
| Высокая | горно-тундровые, горно-луговые, лугово-болотные, аллювиально-луговые |
| Средняя | горно-лесные дерново-глубокоподзолистые, горно-лесные серые, горно-лесные бурые, горно-лесные черноземовидные, горно-степные каштановидные, горные черноземы выщелоченные, черноземы оподзоленные, черноземы обыкновенные |
| Низкая | черноземы южные, каштановые |

К группе почв с **высокой степенью устойчивости** НДМГ в первую очередь были отнесены почвы ландшафтов нивально-гляциальной зоны с ледниками, фирновыми полями, вечными снегами. Низкие температуры благоприятны для длительной консервации и сохранности в снеге НДМГ, поступающего аэрогенным путем. Сильные ветры способствуют расширению ореолов загрязнения НДМГ за счет переноса законсервированного загрязнителя со снежными массами.

Природные условия горно-тундрового и горно-лугового поясов также благоприятны для высокой устойчивости НДМГ в почвах. Низкие температуры почво-грунтов, наличие мерзлоты, слабая аэрация, оглеение, кислая реакция среды, высокая емкость поглощения горно-тундровых гидроморфных, горно-луговых оглеенных и болотных почв позволяют отнести их к группе почв, обладающих наиболее высокой степенью устойчивости НДМГ и низкой интенсивностью его миграции. К этой же группе могут быть отнесены гидроморфные и полугидроморфные почвы, распространенные в долинах крупных рек. Меньшая степень устойчивости характерна для горно-тундровых автоморфных и горно-луговых почв, распространенных на хорошо

дренированных участках и обладающих высокой воздухоемкостью.

Учитывая, что разложение органического материала в условиях Горного Алтая может происходить в период 20-30 лет, а в верховых сфагновых торфяниках и более 100 лет, можно ожидать сохранения НДМГ, попавшего в почвы с высокой степенью устойчивости, на протяжении десятков лет.

Почвы горно-лесного пояса отнесены к группе **средней устойчивости** данного загрязнителя. Серые лесные, темно-серые лесные, горно-лесные дерново-глубокоподзолистые, бурые лесные почвы горно-лесной зоны характеризуются высокой гумусированностью и кислой (слабокислой) реакцией среды в поверхностных горизонтах, неблагоприятной для миграции НДМГ. Кроме того, почвы горно-лесной пояса имеют хорошо дифференцированный профиль по элювиально-иллювиальному типу, что позволяет предположить осаждение НДМГ, мигрирующего вместе с гумусовым веществом, в оглиненном горизонте В. Накопление НДМГ также может происходить в оглеенных горизонтах горно-лесных серых и горно-лесных дерново-глубокопод-золистых почв.

От почв с высокой степенью устойчивости данные почвы отличает интенсивный промывной режим, способствующий окислению и выносу загрязнителя.

Высокая гумусированность, играющая большую роль в степени устойчивости НДМГ в почвах, характерна и для горно-лесных черноземовидных почв, выщелоченных, оподзоленных и обыкновенных черноземов горных и предгорных лесо-лугово-степных ландшафтов межгорных долин низкогорий и высоких предгорий. Накопление НДМГ может происходить в гумусовых и иллювиальных горизонтах рассматриваемых почв. Эту группу почв можно также отнести к почвам со средней степенью устойчивости НДМГ, но сдвиг рН в щелочное «плечо» позволяет НДМГ быть более подвижным по сравнению с почвами горно-лесного пояса.

Низкая устойчивость НДМГ и его высокая подвижность свойственна горным и предгорным степям, сухо-степным и пустынно-степным ландшафтам. В Центральном Алтае южные черноземы и каштановые почвы занимают склоны южной экспозиции, речные террасы и межгорные котловины. В засушливых котловинах на высоте 1400-2000 м распространены полупустынные ландшафты на каштановых и бурых почвах.

Эти почвы по окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным условиям представляют собой арену окисления и миграции НДМГ с поверхностным и внутрипочвенным стоком. Слабое накопление НДМГ может происходить лишь в гумусовых горизонтах почв.

Типы геохимических барьеров. НДМГ легко мигрирует в окислительных щелочных условиях, слабее – в восстановительных кислых и слабокислых. При определенных сочетаниях рН-Eh создаются условия для накопления НДМГ на геохимических барьерах.

Полевое изучение морфологии загрязненных почв разного типа показало, что при проливе топлива в верхних горизонтах происходит в основном фронтальное просачивание НДМГ, который насыщает массу этих горизонтов, не создавая существенных различий между отдельными типами почв. Одновременно происходит сорбция НДМГ гумусовым веществом и пылевой фракцией почв, его окисление и испарение.

В случае аварийных проливов больших объемов топлива основным механизмом проникновения НДМГ в более глубокие горизонты является гравитационное стекание по ослабленным зонам – каналам миграции, что

сопровождается насыщением НДМГ магистральных трещин и диффузией в межтрещинную массу. В песчаных почвах создается сплошной фронт продвижения НДМГ. В тяжелых суглинках НДМГ проникает по трещинам, вдоль корневых систем растений, сорбируется в отдельных горизонтах, определяя мозаичную, пятнистую картину загрязнения почвенного профиля.

С течением времени характер распределения НДМГ в почвенном профиле зависит от морфологических и генетических особенностей конкретного почвенного профиля, содержания органических веществ, водно-термического режима. Исходя из физико-химических свойств НДМГ накопление загрязнителя возможно на восстановительном, кислом и сорбционном (сорбционно-биогеохимическом) геохимических барьерах.

Восстановительные барьеры формируются при резком увеличении восстановленности среды как в восстановительных условиях, так и окислительных. Они типичны для краевых зон болот, где кислородные кислоты и слабокислые поверхностные и грунтовые воды встречаются с глеевой средой болотных почв, тундровых гидроморфных и оглеенных дерново-подзолистых почв (Западная Сибирь), полугидроморфных и гидроморфных солонцов, луговых и обыкновенных солончаков, лугово-болотных и аллювиально-луговых почв (Центральный Казахстан). Концентрации НДМГ на восстановительном геохимическом барьере достигают 0,5 мг/кг.

Кислые барьеры возникают при смене щелочных условий на слабокислые и кислые. При подкислении среды происходит уменьшение интенсивности миграции НДМГ, подвижного в щелочных условиях. Наиболее ярким примером накопления НДМГ на кислом геохимическом барьере являются болотные верховые торфяные почвы (Западная Сибирь). Максимальное накопление НДМГ (до 1,0 мг/кг) наблюдается в горизонтах почв на глубине ниже 30-50 см, где господствует сильнокислая (рН 4,0-5,5) глеевая среда. В Казахстане накопление НДМГ до 0,6 мг/кг происходит в слабокислых подчиненных ландшафтах степи Казахстана – в луговых и лугово-болотных долинах мелкосопочника, колочных и болотных западинах.

Сорбционные барьеры ограничивают миграцию НДМГ в поверхностно-аккумулятивных и иллювиальных горизонтах почв. Интенсивное накопление НДМГ происходит на сорбционно-биогеохимическом барьере гумусовых горизонтов всех типов почв (до 18,0

ЛАНДШАФНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НДМГ

мг/кг в бурых пустынно-степных почвах). Накопление ила и увеличение емкости поглощения иллювиальных горизонтов приводит также к концентрации НДМГ до 0,5 мг/кг на сорбционном барьере в горизонте В почв с выраженной элювиально-иллювиальной дифференциацией.

В природных ландшафтах происходит обычно совмещение нескольких геохимических барьеров. Наиболее контрастные геохимические аномалии НДМГ формируются на совмещенных кислых и восстановительных барьерах.

Биогеохимические особенности накопления НДМГ. Являясь азотным соединением, НДМГ активно поглощается растениями. Исследования установили биогеохимическую специализацию растений в накоплении НДМГ: наиболее интенсивно он поглощается растениями из семейств сложноцветных и маревых. В Центральном Казахстане встречаемость НДМГ в злаках составила 35% от проб данного семейства, в сложноцветных – 42%, в маревых – 50%. В отличие от почв Центрального Казахстана, загрязненных преимущественно в местах падений остаточных частей ракет-носителей, растительность загрязнена на более значительной площади. Формирование обширных аномалий в растительном покрове полигонов обусловлено двумя путями его поступления в растения: почвенным и азротехногенным. Концентрации НДМГ в растениях редко превышают 0,6 мг/кг, (наиболее часто – 0,2-0,3 мг/кг), за исключением мест пролива топлива (рис.3).

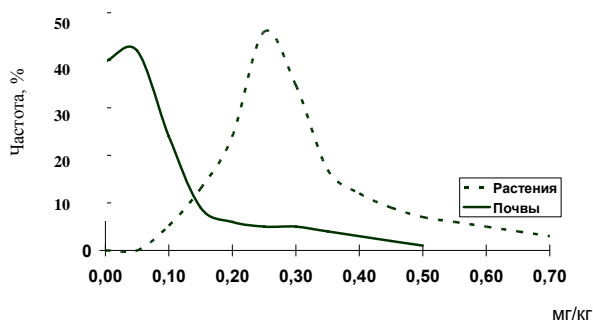


Рис. 3. Распределение концентраций НДМГ в почвах и растениях в районах падений первых ступеней ракетносителей (Центральный Казахстан)

В районах падений вторых ступеней в растениях НДМГ присутствует чаще, чем в первых в 1,3-3 раза, при этом максимальные концентрации в РП вторых ступеней в 80-224 раза меньше по сравнению с РП первых ступеней.

Наиболее часто встречающимися концентрациями НДМГ в растениях РП как первой, так и второй ступеней являются 0,2-0,3 мг/кг, что позволяет именно этот предел считать средним уровнем загрязнения растительного покрова районов падений остаточных частей ступеней ракет-носителей.

Таким образом, проведенные в различных природно-климатических условиях исследования установили, что НДМГ может накапливаться на различных типах геохимических барьеров. Миграция НДМГ в ландшафтах определяется окислительно-восстановительными и щелочно-кислотными условиями, содержанием гумуса и гранулометрическим составом почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горшкова Р.Б., Кушнев В.С. Космонавтика и ракетостроение. – 1999.
2. Резников М.Е. Топлива и смазочные материалы для летательных аппаратов, М., Оборонгиз, 1973.
3. Сарнер С. Химия ракетных топлив. – М., 1969.
4. Еронин Ф.Т. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 1969, – 10. – С. 135.
5. Коротких Л.М. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 1972, – 17. – С. 77.
6. Коротких Л.М., Коваленко И.Л. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 1969, – 11. – С. 105.
7. Рослик А.В., Орлова Е.И. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 1977. – 26. – С. 24.
8. Рослик А.В., Орлова Е.И. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 1978. – 28. – С. 121.
9. Седова Г.Г., Коваленко И.В. Бюллетень токсикологии, гигиены и профпатологии ракетных топлив. – 197. – 23. – С. 163.
10. Седова Г.П. и др. Токсикология, гигиена, индивидуальные средства защиты и профпатология при работе с ракетными топливами, Инф. бюллетень. – 1987. – 45. – С. 26.
11. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. – М., Астрей-2000, 1999.
12. Касимов Н.С., Ворожейкин А.П. и др. Вестник Московского университета, серия 5, география. – 1994. – 1. С. – 40-49.
13. Касимов Н.С., Гребенюк В.Б. и др. Почвоведение. – 1994. – 9, – С 110-121.
14. Королева Т.В. Материалы научной сессии «Вернадский – Экология – Ноосфера. 1993». – М., 1994. – С. 131-137.
15. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям, – М., Изд-во Московского ун-та, 1997.