

УДК 504.06

В.И. Сергеев<sup>1</sup>, М.Л. Кулешова<sup>2</sup>, А.Ю. Бычков<sup>3</sup>, Н.Н. Данченко<sup>4</sup>,  
Т.Г. Шимко<sup>5</sup>

## ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ГРУНТОВ В ОСНОВАНИИ ЗОЛОХРАНИЛИЩА ПРОЕКТИРУЕМОЙ САХАЛИНСКОЙ ГРЭС

Определены сорбционные свойства грунтов в основании накопителя золовых отходов Сахалинской ГРЭС-2 на стадии проектирования. Путем анализа водных вытяжек из зол углей, которые планируется использовать на объекте, определены потенциальные элементы-загрязнители, способные мигрировать с инфильтратом атмосферных осадков. На основе этих данных подобран состав раствора, моделирующего инфильтрат. В статических и динамических условиях оценена поглощающая способность грунтов покровной толщи в отношении выявленных загрязнителей, а также степень их возможной десорбции.

*Ключевые слова:* поглощающая способность, протекторные свойства грунтов, десорбция, геохимические барьеры.

Sorption properties of the soil layer at the base of the ash disposal site of the Sakhalin GRES-2 at the design stage of the facility were determined. Water extracts of the ash from the coal that will be used at the facility were analyzed to identify the potential elements-pollutants able to migrate with atmospheric precipitation through the soil. The model solution was developed based on these data. The soil sorption capacity in relation to the identified pollutants and the level of their potential desorption have been determined in static and dynamic conditions.

*Key words:* sorption potential, soil protection properties, soil intake capacity, desorption, geochemical barriers.

**Введение.** На современном этапе развития технологий функционирование производства любого профиля приводит к образованию огромного количества отходов, содержащих, в том числе, и вредные вещества. В местах размещения отходов в результате миграции опасных компонентов жидких отходов или инфильтрации атмосферных осадков через твердые отходы может происходить загрязнение природных вод. Оно происходит в тех случаях, когда основание накопителя отходов не обладает достаточными протекторными свойствами для предотвращения загрязнения подземных вод. В связи с этим на стадии проектирования чрезвычайно важно дать оценку естественной защищенности подземных вод в местах планируемого размещения накопителей отходов с учетом их состава, а при ее недостаточности предусмотреть мероприятия и инженерные решения по ее повышению.

Существуют различные подходы к оценке защищенности подземных вод. Как правило, при

моделировании транспортировки загрязнителей и прогнозировании времени функционирования грунтовой толщи как геохимического барьера сорбцию загрязнителей на грунте учитывают, вводя в расчеты коэффициент распределения ( $K_d$ ) и сорбционную емкость, рассчитанные из равновесных изотерм сорбции [Белоусова, 2001; Варламова, 2005; Tsang, Lo, 2006]. Однако применимость значений  $K_d$  загрязнителей и емкости грунтов, определенных в статических условиях, для моделирования массопереноса и прогнозных решений на конкретных объектах ограничена из-за многообразия факторов, влияющих на процессы в реальных условиях.

Надежным фундаментом для принятия решения о целесообразности сооружения того или иного типа экрана может быть только количественная оценка протекторной способности грунтовой толщи как геохимического барьера, учитывающая гидродинамические характеристики. В последние десятилетия появились работы, где для моделирования транс-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, профессор; *e-mail:* bazismo@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, ст. науч. с.; *e-mail:* gita5715@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, профессор; *e-mail:* andrewbychkov@rambler.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, ст. науч. с.; *e-mail:* nataly\_danch@mail.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, вед. науч. с.; *e-mail:* shimko@geol.msu.ru

портировки загрязнителей в грунтах используются данные динамических экспериментов [Buszewski, Kowalkowski, 2006; Fonseca et al., 2009].

В.И. Сергеевым с сотрудниками [Petrova, Sergeev, 1996; Сергеев и др., 2002; 2009] разработана и опробована на ряде объектов комплексная методика оценки эффективности работы конкретной грунтовой толщи в качестве геохимического барьера. Она включает анализ инженерно-геологических и гидрогеологических условий района, лабораторные исследования поглощающей способности грунтов зоны аэрации в динамических условиях, математическое моделирование процессов массопереноса загрязнителей и прогнозирование их распределения в грунтовой толще (на основе экспериментальных данных) на любой заданный момент времени.

В нашу задачу входило установление возможности размещения зольных отходов Сахалинской ГРЭС-2 на территории, отводимой для них по проекту. С этой целью были оценены протекторные свойства естественной грунтовой толщи в основании накопителя отходов. Основная трудность работы заключалась в отсутствии образцов реальных отходов с объекта или их близких аналогов из-за

того, что на объекте планируется использовать угли местных, ранее не разрабатываемых месторождений. В связи с этим было необходимо подобрать адекватный состав раствора, моделирующего инфильтрат золохранилища проектируемой ГРЭС. В качестве основы для модельного раствора мы взяли жидкую фазу зольных отходов подмосковной ТЭЦ-22.

**Объект исследований.** На о. Сахалин планируется строительство тепловой электростанции, которая будет работать на углях двух местных месторождений — Горнозаводского и Солнцевского. Проектом предусмотрено удаление зольных отходов пневматическим способом («зола уноса»). Отходы ГРЭС планируется складировать на участке площадью 85 га. Так как накопитель зольных отходов находится от залива на расстоянии, не превышающем 1 км, существует потенциальная опасность загрязнения морской акватории.

**Материалы и методы исследований.** *Обоснование выбора грунтов для экспериментов по оценке их протекторных свойств.* На основании материалов о геологическом строении территории и данных бурения на площади, отводимой под размещение зольных отходов, установлено, что покровная тол-

Таблица 1

Гранулометрический состав грунтов

Номер образца (глубина, м)	Грунт (по классификации Качинского)	Содержание фракций, %						
		>0,25	0,5–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
1 (2,1)	глина легкая	3,3	5,3	6,7	24,2	12,1	20,2	28,2
						60,5		
3 (0,7)	суглинок средний	5,5	21,9	32,4	4,1	8,0	8,0	20,1
						36,1		
4 (1,3)	суглинок средний	5,4	22,3	6,9	28,6	12,3	12,2	12,3
						33,8		
5 (1,0)	суглинок средний	15,1	12,8	7,0	28,5	8,1	8,2	20,3
						36,6		

Таблица 2

Минеральный состав грунтов, %

Минералы	Глина легкая образец 1		Суглинок средний образец 3		Суглинок средний образец 4		Суглинок средний образец 5	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Смектит с Mg-обменным комплексом	5	41	14	62	11	51	2	2
Смектит с Ca-обменным комплексом	—	—	8	—	7	—	—	—
Смешанослойная слюда-смектит	1	15	2	7	8	5	2	2
Смешанослойный хлорит-смектит	—	—	—	4	—	—	2	4
Гидрослюда	1	5	6	7	3	1	4	15
Цеолит	1	1	2	—	1	—	—	1
Хлорит	3	7	—	4	1	1	—	1
Кварц	56	24	40	9	40	29	72	59
Калиевый полевой шпат	12	—	13	—	13	—	—	—
Плагиоклаз	21	5	15	7	15	13	18	14
Доломит	—	—	—	—	1	—	—	—

Примечания: 1 — валовый состав, 2 — глинистая фракция.

ща, рассматриваемая в качестве геохимического барьера, представлена (сверху вниз) почвенно-растительным слоем (0,2 м), торфом ( $bQ_{IV}$ ) (0–2,7 м) и суглинками ( $a-dQ$  и  $dQ$ ) (2,0–9,0 м). По площади и глубине основания проектируемого накопителя отобраны образцы грунтов, для которых определены гранулометрический и минеральный составы. Для определения этих свойств использованы стандартные сертифицированные методы. Гранулометрический состав грунтов анализировали пипеточным методом [Практикум..., 1993]. Минеральный состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии на приборах «ДРОН-3М» и «Ultima-IV». Результаты приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Для оценки протекторных свойств грунтовой толщи необходимо было выбрать два вида образцов: во-первых, грунты, предположительно обладающие минимальной поглощающей способностью (с целью прогнозной оценки допустимого времени эксплуатации естественной толщи в качестве геохимического барьера), а во-вторых, грунты, способные к максимальному поглощению загрязнителей, которые при необходимости можно использовать для сооружения искусственных защитных экранов.

Высокая сорбционная емкость грунтов обычно связана со значительным содержанием глинистых фракций (размер частиц  $<0,01$ ), наличием в их составе минералов с подвижной кристаллической решеткой (сметиты) или с каркасно-полостной структурой (цеолиты), а также оксидов Fe и Mn, карбонатов, органических веществ. В связи с этим в качестве объектов исследования были использованы следующие образцы:

1) почва  $Q_{IV}$  (образец 6) и торф  $bQ_{IV}$  (образец 2) — грунты с потенциально высокой поглощающей способностью, обусловленной присутствием гуматных соединений. Содержание органического вещества (ОВ) в пробах торфа составило 72%, органического углерода ( $C_{орг}$ ) в почве — 0,5%;

2) глина легкая  $a-dQ_{IV}$  (образец 1), суглинок средний  $a-dQ_{IV}$  (образцы 3 и 4) и суглинок средний  $dQ_{IV}$  (образец 5) — суглинистые разности с достаточно высокими показателями дисперсности (табл. 1). Содержание фракций  $<0,01$  в образце 1 составляет 61%, а в образцах 3–5 — 34–37%. В составе всех этих грунтов присутствуют минералы, определяющие хорошие протекторные свойства: сметиты, смешанослойные и цеолиты (табл. 2). В валовых пробах образцов 3 и 4 суммарное содержание сметитов и смешанослойных составляет 24 и 26% соответственно, цеолитов — 2 и 1% соответственно. В глинистой фракции образца 3 содержание сметитов достигает 73%, поэтому можно предположить, что этот суглинок проявит наиболее высокую поглощающую способность по отношению к элементам-загрязнителям. В валовом составе остальных грунтов доля минералов с под-

вижной кристаллической решеткой невысока (6%). Однако можно ожидать, что глина (образец 1) все же может проявить значительную поглощающую способность из-за ее высокой дисперсности.

Таким образом, на основе результатов анализа гранулометрического и минерального состава образцов можно предположить, что из отобранных минеральных грунтов глина легкая (образец 1) и суглинок средний (образец 3) должны иметь значительную поглощающую способность по отношению к загрязнителям, а суглинок средний (образец 5) проявит наихудшие сорбционные характеристики.

**Отходы ГРЭС-2. Золоы.** Для получения исходных данных о вероятном химическом составе отходов Сахалинской ГРЭС-2 были приготовлены золоы образцов углей Горнозаводского и Солнцевского месторождений. Золоы получены путем сжигания образцов углей Горнозаводского и Солнцевского месторождений в муфельной печи. Озоление проводилось по следующей схеме: нагрев до 500 °С, озоление при 500 °С, нагрев до 800 °С и озоление при 800 °С, все стадии длились по часу. Химический состав зол определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия (модель «PW 2400 Philips Analytical»).

**Водные вытяжки из полученных зол,** а также из золоы с ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область) были приготовлены при соотношении 1:10 (1 г золоы : 10 мл воды), которое выбрано исходя из проектируемых объемов отходов, площади хранилищ и годового количества атмосферных осадков в районе. Полученные данные о химическом составе водных вытяжек из зол приведены в табл. 3.

**Модельный раствор.** Отсутствие реальных отходов проектируемой Сахалинской ГРЭС-2 определило необходимость создать модельный раствор для исследований сорбционной способности пород грунтовой толщи в основании золохранилища. В качестве основы модельного раствора мы взяли жидкую фазу отходов действующей ТЭЦ-22, работающей на углях. Это позволило смоделировать матрицу, близкую к реальным отходам. Модельный раствор для сорбционных экспериментов в динамическом режиме готовили добавлением в жидкую фазу пульпы с ТЭЦ-22 рассчитанного количества растворов солей V (в виде  $NH_4VO_3$ ), W (в виде  $Na_2WO_4$ ), Cr (в виде  $K_2Cr_2O_7$ ), Mo (в виде  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ) в дистиллированной воде. Итоговый состав модельного раствора элементов, содержание которых превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК), приведен в табл. 4.

**Оценка протекторной способности грунтов в отношении загрязнителей.** Исследования сорбционной способности проводили в статическом и динамическом режимах по методикам, изложенным в работах [Защита..., 1992; Сергеев и др., 2002].

Соотношение грунт : раствор при экспериментах в статике составляло 1:100 (1 г грунта:100 мл

жидкой фазы пульпы с ТЭЦ-22), время контакта — сутки.

Таблица 3

Результаты анализа водных вытяжек из золы сахалинских углей и золы ТЭЦ-22

Элемент, рН	ПДК, мг/л	Содержание элементов, мг/л		
		золы сахалинских углей		зола ТЭЦ-22
		месторождение Горнозаводское	месторождение Солнцевское	
As	0,05 (0,01)	0,02	0,01	0,01
Be	0,0003	0,0001	<0,0001	0,00001
Cd	0,005	0,0005	0,0010	0,0001
Co	0,01 (0,005)	0,0004	0,0007	0,0001
Cr	0,02	0,11	0,03	0,04
Cu	0,001 (0,005)	0,004	0,006	<0,0001
Mn	0,01 (0,05)	0,0001	0,0001	<0,0001
Mo	0,001	0,30	0,57	0,08
Ni	0,01	0,0056	0,0082	0,0009
Pb	0,006 (0,01)	0,0001	<0,0001	<0,0001
Se	0,002	0,003	0,004	0,02
V	0,001	1,05	0,45	0,06
W	0,0008	0,05	0,03	0,01
Zn	0,01 (0,05)	0,002	0,003	<0,0001
рН	6,5–8,5	9,68	8,4	6,02

Примечания: в скобках — нормативы Госкомрыболовства России (для морских водоемов), приказ № 96 от 28.04.1999.

Таблица 4

Химический состав жидкой фазы отходов теплоэлектростанций

Элемент; рН; минерализация	ПДК, мг/л	Содержание элементов, мг/л		
		водная вытяжка золы ТЭЦ-22	жидкая фаза отходов ТЭЦ-22	модельный раствор (ГРЭС-2)
As	0,05 (0,01)*	0,01	0,04	0,04
Cr	0,02	0,04	0,01	0,11
Mo	0,001	0,08	0,04	0,56
Se	0,002	0,02	0,01	0,01
V	0,001	0,06	0,03	1,17
W	0,0008	0,009	0,006	0,05
рН	6,5–8,5	6,02	8,48	8,46
Общая минерализация	<1000	—	826,2	

Примечание: \* — нормативы Госкомрыболовства России (для морских водоемов), приказ № 96 от 28 апреля 1999 г.

Динамические исследования проводили на колонках сечением 1,8 см<sup>2</sup> с высотой образцов 2 см, через которые с постоянной скоростью (1,1 м/сут) фильтровался модельный раствор. В последовательных порциях фильтрата определяли концентрацию элементов-загрязнителей, а также фиксировали рН. Эксперименты продолжались

до насыщения образца грунта всеми элементами-загрязнителями. Для проведения эксперимента с глиной (образец 1), имеющей низкий коэффициент фильтрации (<0,001 м/сут), образец смешивали с кварцевым песком (инертным с точки зрения сорбции) в соотношении 1:1. Рассчитывали сорбционную емкость глины на половинный объем образца.

После насыщения на тех же колонках исследовали десорбцию элементов-загрязнителей с использованием дистиллированной воды. Эти эксперименты проводили с целью установления потенциальной возможности загрязнения подземных вод после окончания эксплуатации накопителей отходов в результате инфильтрации атмосферных осадков через основание накопителя.

Химический состав водных вытяжек из зол, жидкой фазы отходов с ТЭЦ-22, модельного раствора, а также концентрацию элементов-загрязнителей в порциях фильтрата в ходе сорбционных и десорбционных экспериментов оценивали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС (ICP-MS «Thermo Scientific», серия XII).

**Результаты исследований и их обсуждение.**  
**Определение потенциальных загрязнителей природных вод в районе размещения накопителей отходов проектируемой Сахалинской ГРЭС-2, создание модельного раствора.** Результаты определения химического состава зол показали, что по содержанию ряда элементов золы сахалинских углей несколько отличаются. В золе угля Горнозаводского месторождения отмечено более высокое содержание большинства тяжелых металлов. Следовательно, состав потенциальных загрязнителей в отходах будет существенно отличаться в зависимости от того, какое из месторождений будет выбрано для обеспечения работы Сахалинской ГРЭС-2. В золе ТЭЦ-22 обнаружено более низкое по сравнению с золами сахалинских углей содержание V, Ni, Cu, Sr, Ba, As, Sc.

Полученные данные о химическом составе водных вытяжек из сахалинских углей (табл. 3) показали превышение концентрации над ПДК (для морских водоемов) по V, Mo, W, Cr, Se, As, которые составили для V 1050, для Mo 572, для W 57, для Cr 5, Se 2,7 и для As 1,7 раз. Содержание почти всех перечисленных элементов в вытяжке из золы ТЭЦ-22 существенно ниже, за исключением Se. Полученные результаты позволили определить элементы, которые с большой вероятностью могут стать загрязнителями вод в районе золоотвала Сахалинской ГРЭС, — V, Mo, W, Cr, Se, As.

Анализ химического состава жидкой фазы отходов ТЭЦ-22 показал, что содержание Cr, Mo, V, Se и W в ней ниже, а As выше, чем в водной вытяжке из золы этого же объекта (табл. 4). Чтобы учесть самый неблагоприятный вариант состава жидких отходов ГРЭС-2, было решено в модель-

ном растворе довести концентрацию элементов-загрязнителей до уровня, соответствующего их максимальному содержанию в водных вытяжках сахалинских углей. Таким образом, модельный раствор для экспериментов по оценке сорбционной способности грунтов был приготовлен путем введения в жидкую фазу пульпы ТЭЦ-22 дополнительного рассчитанного количества V, W, Mo и Cr. На этом этапе исследований получен раствор, который моделирует инфильтрат в грунтовой толще основания накопителя зольных отходов Сахалинской ГРЭС-2 и будет использоваться при оценке сорбционных свойств грунтов в лабораторных экспериментах. Содержание элементов-загрязнителей в модельном растворе существенно превышает ПДК по нормативам Госкомрыболовства для морских вод (табл. 4).

**Оценка поглощающей способности грунтов.**

Эксперименты в статических условиях выполнены на всех шести грунтах, характеризующих покровные отложения зоны размещения зольных отходов. Их целью была предварительная сравнительная оценка поглощающей способности отобранных грунтов в отношении элементов-загрязнителей. И поскольку здесь требовались лишь ориентировочные данные, исследование выполнено с использованием жидкой фазы отходов ТЭЦ-22 без добавок. Отметим, что для всех выделенных элементов-загрязнителей преобладающая форма существования в нейтральных и щелочных растворах — отрицательно заряженные оксоанионы. Поверхность большинства грунтов также несет частичный отрицательный заряд, что ограничивает возможность их взаимодействия с анионами. Еще один фактор, ограничивающий поглощение этих загрязнителей грунтом, — конкуренция со стороны макрокомпонентов. Известно, например, что сульфат и фосфат, имея структуру, близкую к оксоанионам V, Cr, W, As и Se, конкурируют с ними за центры связывания [Selim, 2013]. Учитывая эти факты, мы изначально не рассчитывали на высокую поглощающую способность грунтов по отношению к этим элементам, однако нашей задачей было оценить, в какой степени грунты основания золохранилища могут служить барьером на пути миграции выявленных загрязнителей. Количество поглощенных загрязнителей на единицу массы грунта и  $K_d$ , рассчитаны по данным экспериментов в статическом режиме и представлены в табл. 5.

В целом полученные величины  $K_d$  хорошо согласуясь с табулированными средними значениями для природных вод и грунтов в естественных условиях [Allison, Allison, 2005], объясняются достаточно низким содержанием всех рассмотренных элементов в жидкой фазе отходов ТЭЦ-22 (их концентрация близка к диапазону таковой для загрязненных природных вод). При сравнении полученных значений  $K_d$  можно также отметить, что

торф хорошо поглощает большинство выявленных элементов-загрязнителей и только по отношению к Se и As его эффективность низка. Суглинистые грунты лучше, чем торф, поглощают Se и As, и очень слабо Mo и Cr. Суглинок (образец 5) относительно активно связывает V, Se, As, хуже W и практически не поглощает Mo и Cr. Почва проявляет низкую сорбирующую способность по отношению ко всем изучаемым элементам. Следует также отметить, что pH равновесного раствора для торфа существенно ниже, чем для суглинистых грунтов. Это следствие высокой буферной емкости торфа, обусловленной присутствием в нем гумусовых кислот — природных полиэлектролитов переменного состава, содержащих как кислотные, так и основные функциональные группы.

Таблица 5

Оценка поглощающей способности грунтов в статическом режиме

Грунты	pH раствора		Поглощенное количество загрязнителя, мг/100 г					
	1	2	V	Mo	W	Cr	Se	As
Глина, образец 1	8,48	7,79	0,22 (717)	0,02 (5)	0,05 (248)	0,03 (95)	0,06 (161)	0,36 (1327)
Торф, образец 2		5,40	0,23 (1137)	0,35 (895)	0,06 (3152)	0,05 (574)	0,03 (57)	0,11 (41)
Суглинок, образец 3		7,40	0,22 (706)	0,06 (18)	0,05 (263)	0,01 (16)	0,06 (143)	0,36 (1744)
Суглинок, образец 4		7,83	0,22 (859)	0,04 (13)	0,04 (222)	0,01 (14)	0,05 (134)	0,36 (1310)
Суглинок, образец 5		7,93	0,22 (752)	0,01 (3)	0,03 (88)	0,002 (4)	0,05 (101)	0,34 (704)
Почва, образец 6		7,52	0,16 (184)	0,03 (9)	0,04 (150)	0,02 (60)	0,01 (15)	0,17 (76)

Примечания: 1 — исходный раствор; 2 — равновесный раствор; в скобках — значения  $K_d$ , мг/г.

По оценке в статических условиях выбраны образцы грунтов для исследований в динамических условиях, что позволит получить исходные данные для моделирования транспортировки загрязнителей в грунтовой толще по глубине и во времени. В экспериментальную серию по определению поглощающей способности в динамических условиях нами включены четыре образца: торф (образец 2), суглинок (образец 5), суглинок (образец 3) и глина (образец 1). Выбор образцов обоснован следующими соображениями:

- торф почти повсеместно развит в районе размещения хранилища золы и в статических условиях показал себя хорошим сорбентом;
- суглинок (образец 5) характеризует покровные отложения в ложе накопителей с минимальной протекторной способностью;

– глина (образец 1) и суглинок (образец 3), демонстрирующие значительную поглощающую способность и низкие фильтрационные характеристики, могут быть использованы (при необходимости) для создания дополнительного искусственного противомиграционного и противомиграционного экрана;

– почва исключена из дальнейшего рассмотрения, поскольку показала себя плохим сорбентом и, следовательно, с экономической точки зрения ее целесообразнее оставить для сельскохозяйственного использования. Суглинки (образцы 3 и 4) достаточно близки по составу и свойствам, поэтому в дальнейших исследованиях использовался только образец 3.

В сорбционных экспериментах в динамическом режиме использовался модельный раствор (табл. 4). Данные этих экспериментов представлены на рис. 1, а–б, а в виде графиков зависимости концентрации элементов-загрязнителей в последовательных порциях фильтрата от объема пропущенного раствора («выходные кривые»). На рис. 1, б и 2, б приведены в качестве примера кривые десорбции V и Cr, полученные при фильтрации дистиллированной воды через образцы, насыщенные элементами-загрязнителями. Остальные кривые десорбции имели ниспадающую форму без характеристических участков. Эксперименты по десорбции позволяют сделать некоторые выводы о механизме поглощения элементов-адсорбентов и оценить прочность их связывания, что позволяет оценить опасность загрязнения подземных и поверхностных вод в результате инфильтрации атмосферных осадков через основание хранилища после окончания эксплуатации

объекта. Поскольку содержание разных элементов в модельном растворе существенно отличается (от 0,04 до 1,2 мг/л), для большей сопоставимости и наглядности «выходные кривые» сгруппированы по элементам. Как видно на графиках, характер «выходных кривых» существенно различается для грунтов и элементов.

Изменение pH в пробах фильтрата при исследовании сорбционных и десорбционных процессов на разных грунтах показано на рис. 7, а и б соответственно.

В фильтрационных экспериментах по оценке поглощающей способности исследуемые грунты по-разному влияют на pH фильтрующегося раствора, что связано с различиями в преобладающих механизмах фиксации элементов-загрязнителей.

Таблица 6

Поглощающая способность грунтов и характеристика десорбции (динамический режим)

Элементы-загрязнители	Торф, образец 2		Глина, образец 1		Суглинок, образец 3		Суглинок, образец 5	
	1	2	1	2	1	2	1	2
V	0,405	77	0,244	45	0,260	97	0,178	72
W	0,011	49	0,003	34	0,004	60	0,002	50
Mo	0,086	7	0,008	13	0,022	12	0,007	10
Cr	0,064	1	0,008	4	0,0008	64	0,0007	18
Se	0,003	15	0,001	45	0,003	53	0,001	20
As	0,006	73	0,005	70	0,013	76	0,008	61

Примечания: 1 — поглощенное количество элемента-загрязнителя на единицу массы грунта ( $N_d$ ), мг/г; 2 — суммарная десорбция элемента-загрязнителя (D), %.

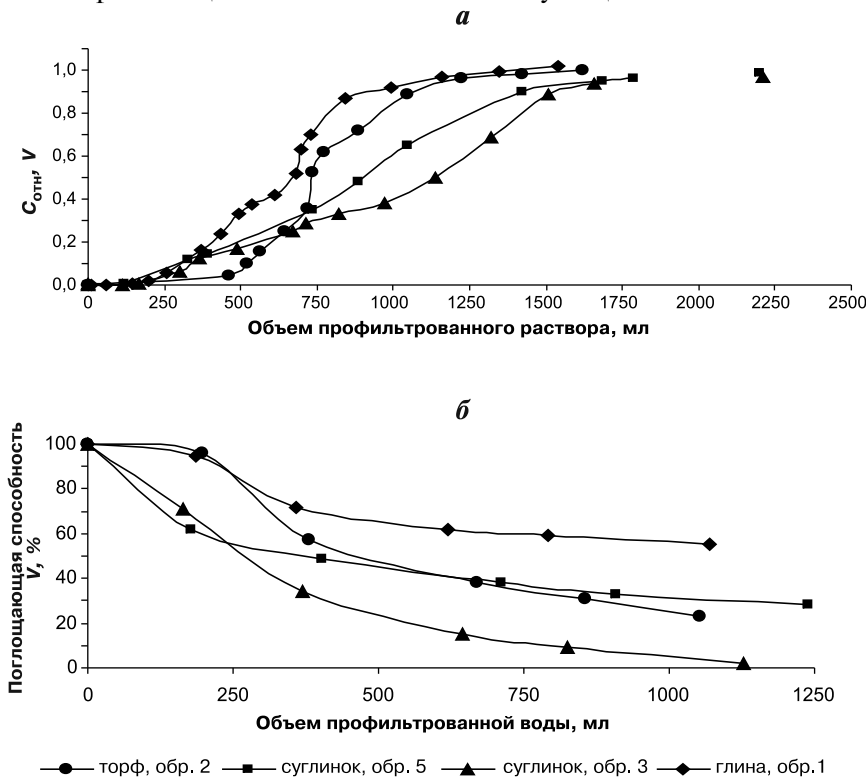


Рис. 1. Выходные кривые для ванадия (а) и кривые его десорбции (б) (содержание V в модельном растворе 1,17 мг/л)

Рассчитанные по экспериментальным кривым величины сорбционной емкости грунтов в отношении элементов-загрязнителей и процент их десорбции приведены в табл. 6.

Максимальным содержанием в модельном растворе характеризуется ванадий, поэтому его поглощение может стать процессом, лимитирующим эффективность работы грунтовой толщи как защитного барьера. Согласно данным [Burke et al., 2012; Larsson et al., 2013], связывание V почвами и грунтами в нейтральной и слабощелочной среде имеет неспецифическую природу (физическая сорбция или образование поверхностных внешнесферных комплексов). Поэтому логично предположить, что в условиях нашего эксперимента также не происходит специфическое связывание V. Для V не выявлена четкая зависимость между изменением pH фильтрата и его поглощением, что подтверждает предположение о неспецифическом связывании V.

Наибольшим поглощением V (табл. 6) характеризуются глина (образец 1) и суглинок (образец 3) — грунты с высокой дисперсностью и значительным содержанием смектитов. По-видимому, основным фактор, обуславливающий их сорбционную активность по отношению к V, — присутствие Fe(III). Оксидные соединения Fe(III) могут содержаться в грунтах в виде пленок и аморфных форм, сообщающих поверхности грунта частичный положительный заряд и способствующих поглощению ванадатов и других анионов [Larsson et al., 2013]. Результаты анализа 0,1M HNO<sub>3</sub> вытяжек из этих грунтов свидетельствуют в пользу предположения большой роли железа в связывании V (в образце 1 содержится 2,2 мг/г, в образце 3 — 0,52 мг/г, а в образце 5 — 0,42 мг/г Fe в виде аморфных форм).

Кривые десорбции V (рис. 1, б) и данные табл. 6 (от 45 до 97%)

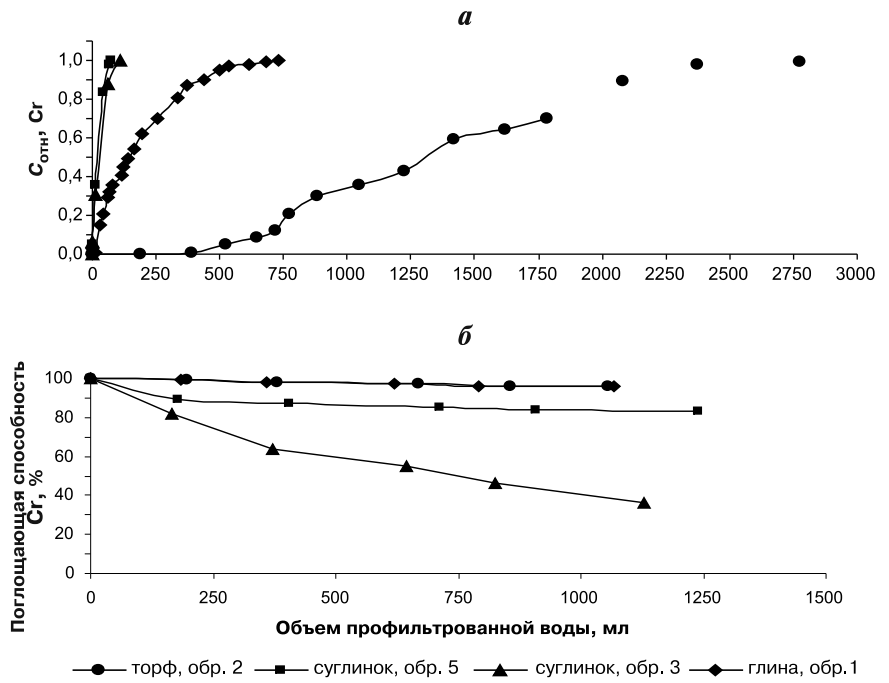


Рис. 2. Выходные кривые для хрома (а) и кривые его десорбции (б)

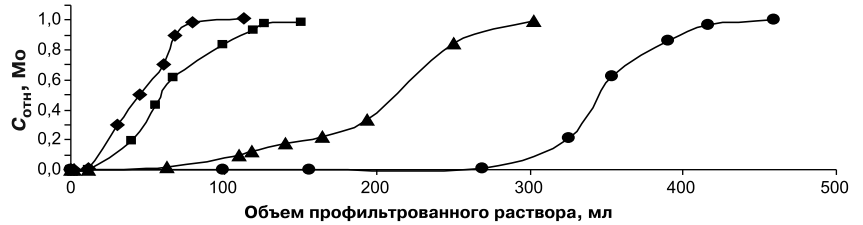


Рис. 3. Выходные кривые для молибдена

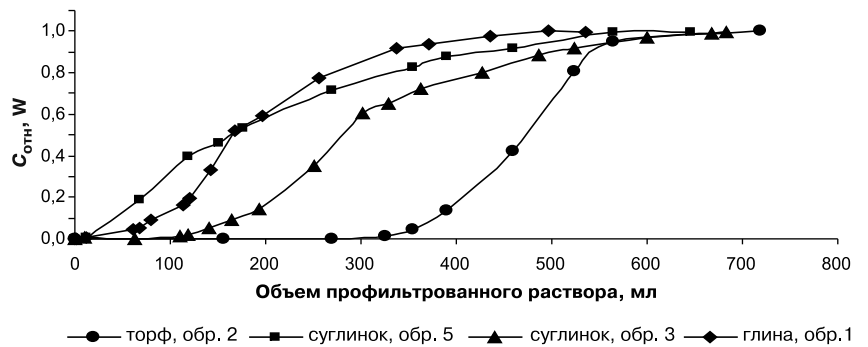


Рис. 4. Выходные кривые для вольфрама

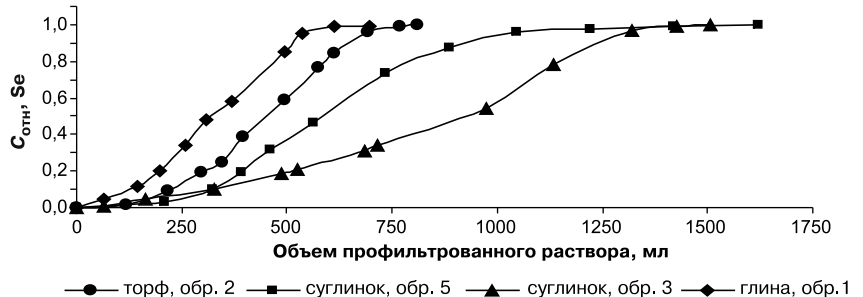


Рис. 5. Выходные кривые для селена

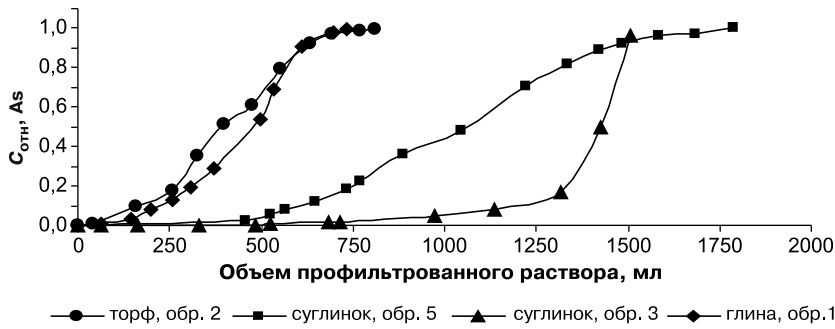


Рис. 6. Выходные кривые для мышьяка

демонстрируют непрочность его связывания всеми изученными грунтами, что свидетельствует о том, что связывание ванадия происходит преимущественно по механизму физической сорбции или осаждения. Значительная десорбция V обязательно должна быть учтена при прогнозных расчетах.

Хром, молибден и вольфрам хорошо поглощаются торфом. В работах, посвященных исследованию сорбции этих элементов [Balan et al., 2009; Golberg, 1996], отмечено, что фиксация их оксоанионов, в виде которых они присутствуют в водных растворах, происходит в основном за счет образования внутрисферных комплексов. При сравнении точек начала подъема выходных кривых Cr, Mo и W для торфа и соответствующей кривой изменения pH фильтрата (рис. 7, а) хорошо видно, что при фильтрации раствора объемом 300 мл происходит полное поглощение этих загрязнителей,

причем pH фильтрата удерживается на значении 4,7. В кислой среде растворимость вольфрамовой кислоты весьма низка и возрастает с увеличением pH [Бычков, Зуйков, 2005], что объясняет связывание W торфом. При резком повышении pH фильтрата до 7,7 сорбция Mo, а затем W прекращается.

Данные десорбции этих элементов с торфа показывают, что Cr и Mo прочно удерживаются торфом (десорбция составила всего 1 и 7% соответственно), а W фиксируется

значительно хуже (49%). Суглинистые грунты (по сравнению с торфом) поглощают меньшее количество Mo и W (в 4–10 раз), а Cr на 1–2 порядка. Десорбция при этом весьма значительная — до 64%, т.е. суглинистые грунты, как и ожидалось, не являются эффективными сорбентами для этих элементов.

As и Se (как и Cr, Mo, W), существующие в водных растворах в виде анионных комплексов, на суглинистых разностях (образцы 1, 3, 4) сорбируются лучше, чем на торфе. Это, по-видимому, указывает на различие в преобладающих механизмах фиксации. Сорбция мышьяка и селена наиболее значительна на суглинке (образец 3). Считается, что основной механизм связывания грунтами As, Se, Cr, Mo и W — образование внутрисферных комплексов с оксидами Fe(III), Mn(IV), Al(III). Однако в наших экспериментах

не прослеживается параллель между содержанием Fe в грунтах и поглощением Se и As. Учитывая низкое содержание этих элементов в модельном растворе, делать какие-либо заключения на этот счет было бы необоснованным.

Суглинистые разности значительно меньше влияют на pH фильтрующегося раствора, чем торф (рис. 7, а). При оценке десорбции кривые изменения pH практически идентичны для всех исследованных грунтов и после небольшого начального подъема асимптотически приближаются к значению 7 (рис. 7, б).

Расчеты по модели, приведенной в работе [Petrova, Sergeev, 1996], показали, что экспериментальные выходные кривые для наиболее проблемных загрязнителей

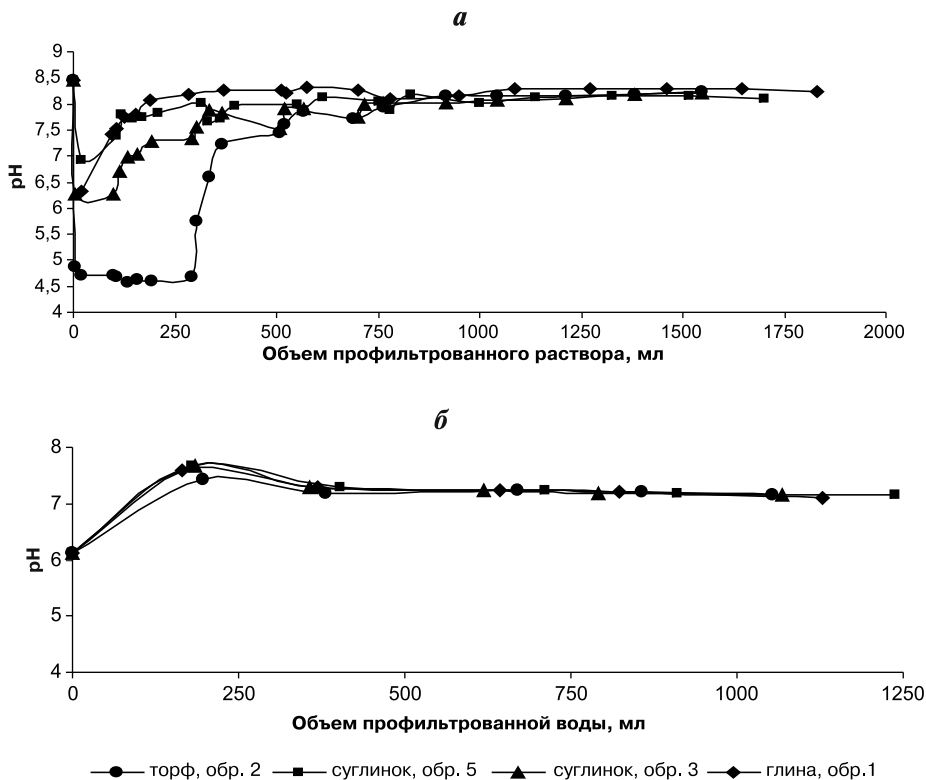


Рис. 7. Изменение pH проб фильтрата при оценке сорбции (а) и десорбции (б) элементов-загрязнителей для различных грунтов



V, Cr, Mo, W хорошо согласуются с расчетными ( $R^2=0,97\pm 0,993$ ). Следовательно, полученные данные могут служить достаточно надежной основой для количественного прогнозирования эффективности работы грунтовой толщи в основании накопителя золы Сахалинской ГРЭС-2 с использованием предложенной модели.

**Заключение.** Исследования показали принципиальную возможность способа оценки и моделирования состава отходов ГРЭС, который

позволяет определить (в динамическом режиме) сорбционную способность грунтов основания накопителей отходов на стадии проектирования предприятия. Полученные данные послужили основой для количественного прогнозирования характера распространения потенциальных загрязнителей по глубине и во времени, а также для разработки проектных мероприятий, исключающих возможность загрязнения водных ресурсов района [Степанова и др., 2015].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Белоусова А.П.* Качество подземных вод: Современные подходы к оценке. М.: Наука, 2001. 338 с.

*Бычков А.Ю., Зуйков В.В.* Растворимость вольфрамовой кислоты и формы переноса вольфрама в хлоридно-натровых растворах при температуре 25 °С // Докл. РАН. 2005. Т. 400, № 1. С. 69–71.

*Варламова С.И.* Расчет времени работы сорбционного экрана при захоронении гальванических шламов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, вып. 4. С. 70–72.

Защита подземных вод от загрязнения / Под ред. В.И. Сергеева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. С. 31–47.

Практикум по грунтоведению / Под ред. В.Т. Трофимова. В.А. Королева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. С. 84–94.

*Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л., Свиточ Н.А.* Количественная оценка грунтовой толщи как геохимического барьера // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / Под ред. Н.С. Касимова, А.Е. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 334–346.

*Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л., Свиточ Н.А.* Апробирование методики оценки защищенности подземных вод на примере золохранилища Артемовской котельни // Геоэкология. 2009. № 4. С. 321–329.

*Степанова Н.Ю., Сергеев В.И., Петрова Е.В.* Практическое решение проблемы защиты водных ресурсов от загрязнения в районах размещения промышленных отходов (на примере проектируемой Сахалинской ГРЭС-2) // Инженерные изыскания. 2015. № 10–11. С. 34–40.

*Allison J.D., Allison T.L.* Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste // EPA/600/R-05/074. 2005. July.

*Balan C., Bilba D., Macoveanu M.* Sphagnum moss peat as a potential sorbent and reductant for chromium (VI)

removal from aqueous solutions // Cellulose Chem. Technol. 2009. Vol. 43 (1–3). P. 99–104.

*Burke I.T., Mayes W.M., Peacock C.L.* et al. Speciation of arsenic, chromium, and vanadium in red mud samples from the Ajka spill site, Hungary // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46(6). P. 3085–3092.

*Buszewski B., Kowalkowski T.* A new model of heavy metal transport in the soil using nonlinear artificial neural networks // Environ. Engineering Sci. 2006. Vol. 23, N 4. P. 589–595.

*Fonseca B., Teixeira A., Figueiredo H., Tavares T.* Modelling of the Cr(VI) transport in typical soils of the North of Portugal // J. Hazard. Materials. 2009. Vol. 167. P. 756–762.

*Golberg S., Forster H.S., Godfrey C.L.* Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1996. Vol. 60, N 2. P. 425–432.

*Larsson M.A., Baken S., Gustafsson J.P.* et al. Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plant // Environ. Toxicol. Chem. 2013. Vol. 32. P. 2266–2273.

*Petrova E., Sergeev V.* Mathematical modeling of a migration process and forecasting solution for one-, two-, three-layer subsoil of the aeration zone // Applied Geochemistry. 1996. Vol. 11, Iss. 1–2. P. 305–309.

*Selim H.M.* Competitive sorption of heavy metals in Soils: Experimental evidence // Competitive Sorption and Transport of Heavy Metals in Soils and Geological Media / Ed. H.M. Selim. L.; N.Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group Boca Raton, 2013. P. 35–40.

*Tsang D.C.W., Lo I.M.C.* Competitive Cu and Cd sorption and transport in soils: A combined batch kinetics, column and sequential extraction study // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40. P. 6655–6661.

Поступила в редакцию  
20.10.2016