

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ МИГРАЦИИ 1-МЕТИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА В ПОЧВАХ

С каждым годом общественность все больше узнает о серьезных экологических проблемах, создаваемых в результате запусков ракет-носителей, использующих в качестве компонента топлива высокотоксичное соединение - несимметричный диметилгидразин (НДМГ), более известное как «гептил». Для Республики Казахстан проблема «гептила» связана с деятельностью ракетно-космического комплекса Байконур [1-4].

НДМГ относится к группе канцерогенных и мутагенных веществ первого класса опасности [5]. Попадая в почву, воду и др. объекты окружающей среды, под влиянием природно-климатических факторов НДМГ претерпевает процессы химической деградации, образуя химические соединения – метаболиты. Метаболиты зачастую более токсичны и значительно более устойчивы, чем сам НДМГ [6, 7].

Исследования образцов почв районов падения (РП) первых ступеней отделяющихся частей ракет носителей (ОЧРН) «Протон» показали, что основными продуктами превращения НДМГ являются в первую очередь 1-метил-1Н-1,2,4-триазол (МТА) и 1,3-диметил-1,2,4-триазол, тогда как тетраметилтетразен и нитрозодиметиламин (которые на сегодня служат индикатором загрязненности почв) практически не обнаруживаются. Возможно, для почв Казахстана характерно именно образование триазолов, в связи с чем данные вещества могут быть использованы как индика-

торы для обнаружения мест, ранее подвергнутых загрязнению НДМГ.

Установлено, что с увеличением глубины почвенного разреза и влажности почв, наблюдается повышение содержания МТА в генетических горизонтах [8]. Это говорит о том, что в нижележащих горизонтах почвенного профиля формируются системы с границами зараженных в разной степени (НДМГ и продуктами его превращения) почв, где в результате градиента концентраций будут протекать процессы диффузационного массопереноса экотоксикантов. Поэтому нами были проведены исследования диффузии МТА в доминантных разновидностях почв РП ОЧРН «Протон».

На основании математической обработки результатов экспериментальных исследований выведены полуэмпирические уравнения, описывающие процесс диффузационной миграции МТА в зависимости от влажности почв, которые приведены в табл. 1.

Полученные полуэмпирические уравнения применены для апробации математической модели диффузационной миграции МТА в почвах.

Для разработки математической модели распространения метил-1Н-1,2,4-триазола вглубь почвы исходными являются уравнения массы каждой составляющей:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} + \bar{W} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} = \bar{D} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \bar{D}_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{z}} - \bar{B} \bar{C} + \bar{C} \bar{q}_c$$

Таблица 1. Полуземпирические уравнения процесса диффузионной миграции метил-1Н-1,2,4-триазола в почвах

Разновидность почвы	Вид полуземпирического уравнения	Коэффициент аппроксимации
Глинистый	$y = -0,4566x + 18,383$	$R^2=0,98$
Тяжело-суглинистый	$y = -0,0493x^2 + 1,0378x + 7,5544$	$R^2=0,78$
Средне-суглинистый	$y = -0,0327x^2 + 1,41x + 0,0111$	$R^2=0,98$
Супесчаный	$y = 2,06847x - 0,173$	$R^2=0,99$
Рухляковая порода	$y = 0,7175x + 1,4303$	$R^2=0,99$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \bar{B}\bar{C} - \bar{C}\bar{q}_c,$$

где $\bar{C} = \frac{C}{C_0}$ - концентрация вещества (загрязнителя) в подвижной фазе, находящегося в свободном состоянии; $t = \frac{t}{H}$ - время; $\bar{x} = \frac{x}{H}$ - горизонтальная координата; $\bar{z} = \frac{z}{H}$ - расстояние по вертикали от поверхности почвы; $\bar{q}_c = \frac{q_c}{C_0}$ - концентрация загрязняющего вещества адсорбированного почвой; $\bar{D} = \frac{D}{U_0 H_0}$ - коэффициент диффузии

в горизонтальном направлении x ; $\bar{D}_z = \frac{D_z}{U_0 H_0}$ - коэффициент диффузии в вертикальном направлении z ; $\bar{V} = \frac{V}{U_0}$ - скорость фильтрации воды;

$\bar{B} = \frac{BL}{U_0}$ - постоянная сорбции; $\bar{C} = \frac{CL}{U_0}$ - постоянная десорбции.

Приняты следующие допущения:

- скорость миграции примесей в почве, как в продольном, так и поперечном направлениях, полагается постоянной величиной и принята равной в пределах 0,01-1 см/год;

- влияние сорбционных и десорбционных процессов не учитывалось, в дальнейшем данные процессы, ионный обмен и химические реакции будут учтены.

При этих условиях уравнение переноса загрязнителя в почве, распадающегося во времени, описывается уравнением:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial z} D_z \frac{\partial c}{\partial z} - \lambda_1 c,$$

где c - концентрация загрязняющего вещества; t - время; z - расстояние по вертикали от поверхности почвы; x - горизонтальная координата; u, w - горизонтальная и вертикальная составляющие скорости фильтрации; D - коэффициент диффузии в горизонтальном направлении x ; D_z - коэффициент диффузии в вертикальном направлении z ; λ_1 - постоянная распада.

Начальными условиями для расчетов распределения концентрации МТА по профилю почв служат полевые данные.

Установленный экспериментальным моделированием коэффициент диффузии в вертикальном направлении z для МТА при различных уровнях влажности на участке (место падения №50) имеет следующий вид:

при $0 \leq z \leq 50 \text{ см}$,

$$D_z = (-0,0327 * RH^2 + 1,41 * RH + 0,0111) * 10^{-6} (\text{м}^2 / \text{сутки})$$

при $50 < z \leq 125 \text{ см}$,

$$D_z = (-0,0493 * RH^2 + 1,0378 * RH + 7,5544) * 10^{-6} (\text{м}^2 / \text{сутки})$$

Решение уравнений математической модели проведено методом переменных направлений с монотонной схемой по пространственным координатам, имеющим второй порядок аппроксимации.

Результаты численных экспериментов по расчету распределения МТА по профилю почв для разных моментов времени представлены в табл. 2.

Анализ результатов показывает качественную степень сходимости численных расчетов распределения МТА по профилю почв МП ОЧРН, основанных на диффузионной миграции, с полевыми

Таблица 2. Результаты экспериментальных полевых и численных расчетов распределения 1-метил-1Н-1,2,4-триазола по профилю почв во времени на участке места падения ОЧРН «Протон» №50

Глубина отбора проб, См	C_{MTA} , мг/кг (эксп. данные от 4.08.2005г.)	C_{MTA} , мг/кг (эксп. данные от 2006 г.) через год	Влажность почвы, %	C_{MTA} , мг/кг (расчетные данные) через год	Влажность почвы, %	C_{MTA} , мг/кг (расчетные данные) через год
0	0,09	0,03	0,1	0,07	6,8	0,04
8	0,08	0	0,3	0,06	8,2	0,04
20	0,02	0,04	0,5	0,02	10,6	0,03
40	0,03	0,08	0,7	0,02	12,9	0,03
50	0	0	0,9	0,14	14,0	0,04
68	0	0	1,1	0,07	16,2	0,02
110	0	0	1,3	0,04	18,25	0,02
115	0	0	1,5	0,03	20,69	0,02

опытно-экспериментальными данными. Следует отметить, что степень сходимости результатов численных расчетов и натурных экспериментов повышается при более высоких значениях влажности почв.

Данные расчетных и полевых исследований показывают, что в верхних слоях почвенного разреза в картину распределения МТА могутнести корректиры трещины усыхания по профилю почв, процессы сорбции, десорбции, фильтрации водных растворов токсиканта, а также работа почвенной микрофлоры, корневых систем растений, контакт с кислородом воздуха и воздействие ультрафиолетовых лучей.

Из табл. 2 (экспериментальные данные) видно, что в картине перераспределения происходит активное просачивание МТА в глубинные горизонты. Видимо, такое положение связано с минимальной сорбцией и (или) активным превращением несимметричного диметилгидразина в МТА в условиях данного почвенного горизонта. В генетических горизонтах почвенного профиля со средними- и тяжело-суглинистыми разновидностями концентрация МТА увеличивается, т.е. эти почвы обладают аккумулирующим свойством токсиканта, что будет препятствовать дальнейшей миграции экотоксиканта. В результате аккумуляции загрязнителя в данных горизонтах почвенного профиля могут образовываться вышеуказанные системы с границами зараженных в разной степени (НДМГ и продуктами его превращения) почв. В них, в результате градиента концентрации при условиях заполнения сорбционной емкости частиц, начнутся процессы конкурентной диффузационной миграции экотоксикантов, что может увеличить степень экологическо-

го риска в связи с увеличением объема зараженных почв и с образованием более устойчивых продуктов превращения, имеющих гетероциклическую структуру.

Поэтому, в результате этих процессов в недалеком будущем может увеличиться степень экологического риска территорий, испытавших влияние ракетно-космической деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касимов Н.С., Ворожейкин А.П., Пузанов А.В. и др. Географические аспекты воздействия ракетно-космической техники на ландшафты России и Казахстана // Тез. докл. Межд. конф. «Взаимодействие общества и окружающей среды в условиях глобальных и региональных изменений». Барнаул, 2003. С. 164-165.
2. Батыrbекова С.Е., Наурызбаев М.К. Экологические проблемы Центрального Казахстана в связи с ракетно-космической деятельностью комплекса «Байконур» // Новости науки Казахстана. Алматы, 2004. С. 124-130.
3. Nauryzbaev M.K., Batyrbekova S.Ye., Tassibekov Kh.S. and oth. Ecological Problems of Central Asia Resulting from Space Rocket Debris // History and Society in Central and Inner Asia Toronto Studies in Central and Inner Asia, №7 Asian Institute, University of Toronto. Toronto, 2005. P. 327-349.
4. Наурызбаев М.К., Батыrbекова С.Е. и др. Исследование динамики поведения КРТ в объектах окружающей среды, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности, и оценка экологических последствий запусков РН в районах падения ОЧ РН // Мат. науч.-практ. конф. «Итоги выполнения программ по оценке влияния запусков ракет-носителей с космодрома «Байконур» на окружающую среду и здоровье населения». Алматы, 2006. С. 80-89.
5. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В. С. Кушневой, Р. Б. Горшковой. М.: Изд. АГ, 1999. 272 с.

6. Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду / Под общ. ред. В. В. Адушкина, С. И. Козлова, А. В. Петрова. М.: Анкил, 2000. 640 с.

7. *Казымбет П.К., Бектаева Р.Р., Ульянова О.В.* Состояние здоровья населения, проживающего в населенных пунктах Северного региона Казахстана, прилегающих к районам космической деятельности // Мат. Междунауч.-практич. конф. посв. 30-летию Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова и Году здоровья. Караганда, 2002. С. 9-11.

8. Отчет о НИР «Создание системы физико-химической диагностики содержания компонентов ракетного топлива и продуктов их превращения в объектах окружающей среды» (Заключительный) по Государственной программе «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2005-2007 годы. УДК 614.7+543.8. № госрегистрации 0105PK00166. Алматы, 2007. ДГП ЦФХМА РГП КазНУ им. аль-Фараби. 309 с.

Резюме

«Протон» зымыран тасымалдаушысынан бөлінетін бөлшектердің бірінші сатыларының қулау аудандарының топырақ жамылғысында симметриялы емес диметилгидразиннің ыдырау өнімі 1-метил-1Н-1,2,4-триазолдың миграциялануы мен оның диффузиялық зандалықтарын зерттеу нәтижелерінің негізінде жасалынған сандық модельдеу эксперименттерінің мәліметтері қарастырылған.

Summary

Materials of calculations on the forecast of 1-methyl-1Н-1,2,4-triazole (MTA) migration in the soils of falling areas of the first steps of separated parts of “Proton” rockets-carriers (SPRC) are considered in the paper. These results are based on actual materials on research of MTA distribution on a soil profile of SPRC falling areas and on the results of study of diffusion mass transfer.

КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 20.02.08г.