

На правах рукописи  


**Шаров Сергей Андреевич**

**ПУТИ МИГРАЦИИ, ТРАНСФОРМАЦИИ И АККУМУЛЯЦИИ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ В РАЙОНЕ  
ПРЕДПРИЯТИЯ ПО УНИЧТОЖЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ И  
ОБОСНОВАНИЕ КОМПЛЕКСА РЕАБИЛИТАЦИОННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ**

Специальность 03.02.08 – Экология (химия)

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Киров – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Вятский государственный университет».

Научный  
руководитель

доктор технических наук, профессор,  
**Ашихмина Тамара Яковлевна**

Официальные  
оппоненты:

**Сафарова Валентина Исаевна**, доктор химических наук, профессор, Государственное бюджетное учреждение Республики Башкортостан Управление государственного аналитического контроля, директор

**Никитин Олег Владимирович**, кандидат географических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доцент кафедры «Прикладная экология»

Ведущая  
организация:

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Защита состоится «25» сентября 2019 г. в 16.00 на заседании объединенного совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 999.097.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Зал заседаний Ученого совета – каб. 330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=287812>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь дис-  
сертационного совета  
Д 999.097.02



Степанова  
Светлана  
Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Антропогенное воздействие по силе и разнообразию является одним из мощнейших экологических факторов. К числу важнейших проблем, требующих решения, относится обеспечение экологической безопасности территорий, на которых хранились запасы химического оружия, уничтожались отравляющие вещества (ОВ), подвергались термической деструкции реакционные массы, проводится переработка твердых и жидкых отходов производства, выполняются работы по ликвидации последствий деятельности.

В процессе производственной деятельности предприятий по хранению и уничтожению химического оружия (ХО) в окружающую среду поступали загрязняющие вещества разных классов опасности: фосфаты, диоксиды серы, азота, оксид углерода, фториды, эфиры метилфосфоновой кислоты, бенз(а)пирен, N-метилпирролидон,monoэтаноламин, Ε-капролактам, 2-диэтиламино-этилизобутил-сульфид, соединения мышьяка и др. (Корольков, Трегубов, Канзуба, 1999; Ашихмина, 2002, Растворов и др. 2008). В процессе их трансформации в окружающей среде в ряде случаев возможно появление более токсичных продуктов с отсроченным действием (Александров, Емельянов, 1990, Франке 1973, Ашихмина 2002). До настоящего времени в достаточной степени не изучены проявления токсического действия сложных смесей различных по свойствам химических веществ, входящих в состав выбросов предприятий по уничтожению химического оружия.

В связи с этим крайне важным направлением научного исследования данной проблемы является проведение оценки состояния окружающей среды в зоне воздействия предприятия уничтожения химического оружия и разработка мероприятий по реабилитации территорий на этапе ликвидации последствий воздействия.

В Кировской области на предприятии по уничтожению ХО «Марадыковский» в 2015 г. завершено уничтожение около 7 тыс. т боевых ОВ, включающих 155 т ипритно-люизитных двойных смесей и значительные объемы фосфорорганических ОВ (Капашин, 2015). На данном этапе значительный интерес представляют исследования по оценке состояния окружающей среды в зоне воздействия предприятия, выявлению путей миграции и трансформации загрязняющих веществ от деятельности предприятия на этапе ликвидации последствий его деятельности с точки зрения оценки устойчивости компонентов окружающей среды к осуществленному техногенному воздействию, а также обоснование наиболее эффективных методов реабилитации загрязненных территорий в целях обеспечения экологической безопасности.

**Цель работы** заключается в оценке состояния биотических и абиотических компонентов окружающей среды на территории предприятия по уничтожению химического оружия на этапе ликвидации последствий его деятельности, выявлению путей и закономерностей миграции, трансформации и зон возможной аккумуляции загрязняющих веществ для обоснования комплекса защитных и реабилитационных мероприятий загрязненных территорий.

Реализация поставленной цели осуществлялась путем решения **задач**:

1. Провести оценку экологического состояния природных сред и объектов за период деятельности предприятия; обосновать перечень приоритетных загрязняющих веществ и показателей, подлежащих контролю и мониторингу; выявить маркерные соединения, характерные для зарина, зомана, Vx, иприта, люизита и методы их физико-химического анализа.

2. На основе данных полевых и экспериментальных обследований территории с использованием комплекса современных методов определить пути и обосновать особенности миграции и трансформации приоритетных загрязняющих веществ (мышьяк- и фосфорсодержащих соединений) в почвах и природных водах.

3. Провести анализ динамики состояния атмосферного воздуха, почв, поверхностных и грунтовых вод на территории санитарно-защитной зоны (СЗЗ) и фоновом участке по характерным маркерным соединениям и биоиндикаторам за весь период деятельности и на этапе выхода из эксплуатации.

4. Разработать модель распространения общепромышленных и специфических загрязняющих веществ на объекты окружающей среды с целью выявления на исследуемой территории участков их постоянного воздействия и зон возможной аккумуляции.

5. Выявить зоны подтопления и пространственное распределение специфических загрязняющих веществ на территории СЗЗ и зоны защитных мероприятий (ЗЗМ) предприятия и представить картографический материал на основе геоинформационных программ и методов дистанционного зондирования Земли.

6. Обосновать комплекс защитных и реабилитационных мероприятий по минимизации воздействия загрязняющих веществ на почвенный покров, поверхностные, подземные воды и биоту на этапе ликвидации последствий деятельности предприятия; предложить рекомендации по оптимизации программы экологического мониторинга для контроля отсроченного эффекта воздействия латентных загрязнений.

**Объектом** исследования является природный комплекс, подверженный воздействию органических и неорганических загрязняющих веществ от деятельности предприятия по хранению и уничтожению химического оружия «Марадыковский» (Кировская область).

**Предметом** исследования являются оценка экологической ситуации в зоне воздействия предприятия по уничтожению химического оружия «Марадыковский», определение путей миграции и аккумуляции приоритетных загрязняющих веществ в сопредельных средах и разработка мероприятий по реабилитации и мониторингу территории района исследования.

**Научная новизна диссертационного исследования:**

1. По результатам многолетнего экологического мониторинга (2008 – 2017 гг.), анализа сбросов и выбросов, поступающих от предприятия по хранению и уничтожению химического оружия «Марадыковский» в природную среду, определены основные маркеры продуктов нейтрализации зарина, зомана, Vx, иприта, люизита и продуктов их деструкции - соединения фосфора и мышьяка, воздействие которых на биотические и абиотические компоненты окружающей среды отмечалось, как в ходе деятельности, так и на этапе выхода предприятия из эксплуатации.

2. Комплексом современных химических, физических, биологических, геоэкологических методов, ГИС и методов математической статистики выявлены пути миграции, трансформации, зоны возможной аккумуляции маркерных соединений по потоку грунтовых вод к реке Вятке, проведено ранжирование территории по воздействию предприятия и по способности аккумулировать загрязняющие вещества.

3. На основе базы данных многолетнего экологического мониторинга и контроля атмосферного воздуха разработана модель распространения загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, позволившая выявить ореол повышенного содержания соединений фосфора, относительно фонового состояния, в северном и северо-западном направлениях от действующего предприятия, площадь которого в результате самоочищения природных сред после завершения деятельности предприятия ежегодно сокращается на 11-13 %.

4. Охарактеризовано состояние атмосферного воздуха путем биодиагностики содержания маркерных загрязнений в образцах проб лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. и двухлетней хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) на разных этапах функционирования предприятия. По данным биомониторинга после завершения деятельности предприятия отмечается снижение уровня загрязнения атмосферного воздуха вследствие вовлечения фосфора - биогенного элемента - в биогеохимический круговорот. Мышьяк и другие продукты

трансформации отравляющих веществ в пробах снежного покрова и других природных сред за весь период деятельности предприятия не обнаружены.

5. Выявлено, что во всех горизонтах песчаных почв содержание фосфора и мышьяка имеет невысокие значения, которые возрастают в подстилающей глинистой породе на глубине около 2 м. Высокое содержание фосфора отмечено в суглинистых почвах с хорошо выраженным гумусовым горизонтом или перегнойным слоем. Увеличение содержания соединений мышьяка проявлялось на глубине от 0,5 до 2 м.

6. Разгрузка грунтовых вод при наличии локальных водоупоров осуществляется в ближайшие к предприятию водоёмы – цепь старичных озер, что подтверждается результатами сезонного гидрохимического мониторинга старичных озер. По данным мониторинга территории и методов дистанционного зондирования Земли ежегодно в период весеннего половодья происходит их затопление и промывание водами реки Вятки. По гидробиологическим индикационным показателям половодье способствует повышению на исследуемом участке реки трофических свойств водоёма.

**Теоретическая значимость** работы состоит в получении массива новых знаний о закономерностях миграции, трансформации и возможной аккумуляции загрязняющих веществ в биотических и абиотических компонентах окружающей среды в зоне воздействия особо опасного химического предприятия по уничтожению химического оружия на основных стадиях его функционирования (в период его деятельности и на этапе ликвидации последствий) с использованием современных методов исследования, включая ГИС технологии и моделирование.

**Практическая значимость.** Предложения по организации сети наблюдательных скважин, основанные на выявленном характере аккумуляции фосфора на путях миграции в зоне воздействия предприятия, переданы предприятию «Марадыковский» и учтены при строительстве полигонов хранения и захоронения отходов от деятельности предприятия. В программу экологического мониторинга и контроля на постэксплуатационном этапе деятельности рекомендовано включить контроль по основным маркерным соединениям - валовым и подвижным формам фосфора и мышьяка в объектах окружающей среды.

Массив данных, характеризующих экологическое состояние природного комплекса на этапе ликвидации последствий деятельности предприятия, может быть положен в основу экологического аудита на завершающем этапе рекультивации территорий по обеспечению их экологической безопасности и в качестве эколого-экономического обоснования производственной деятельности после перепрофилирования предприятия.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе кафедры экологии и природопользования ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

**Методология и методы исследования:** фотометрия, спектрофотометрия, титриметрия, хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия, биохимические методы анализа, биотестирование, биоиндикация, методы биологической реабилитации почв.

#### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Аккумуляция подвижных форм фосфора на территории воздействия предприятия по хранению и уничтожению химического оружия зависит от типа почв, подстилающих их пород и отмечается в водоупорном слое грунта на глубине более 2 м.

2. С приближением к предприятию на территории СЗЗ на этапе уничтожения фосфорсодержащих органических веществ выявлено, в сравнении с фоном, увеличение содержания фосфора в талломах лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl; после окончания деятельности предприятия на всех участках мониторинга происходит постепенное уменьшение содержания соединений фосфора у данного вида биоиндикатора, что свидетельствует о снижении уровня загрязнения атмосферного воздуха.

3. Площадь ореола повышенного содержания соединений фосфора относительно фонового в северном и северо-западном направлениях от действующего предприятия по данным экологического мониторинга снижается после завершения деятельности предприятия на 11-13 % ежегодно в результате самовосстановления природных сред в условиях уменьшения техногенного воздействия.

4. Выявленный в районе предприятия по хранению и уничтожению химического оружия геохимический барьер препятствует вертикальной миграции соединений фосфора и мышьяка в нижележащие слои грунта и способствует разгрузке грунтовых вод в направлении к водному объекту (р. Вятка).

5. Контроль качества грунтовых вод, разгружающихся в поверхностные водоёмы, в зоне воздействия предприятия по хранению и уничтожению химического оружия на всех этапах его функционирования следует проводить выше локальных водоупоров.

6. Ежегодные разливы вод в период весеннего половодья, обеспечивают вынос аккумулированных загрязняющих веществ с пойменных территорий и снижают уровень произведённого на данную территорию техногенного воздействия.

**Достоверность** результатов исследования определяется использованием современного, в том числе уникального оборудования и комплекса химических, физических, физико-химических, биологических методов исследования. Полученные данные обработаны с использованием математических методов, методов теоретического обобщения, систематизации данных, статистической обработки и сравнительного анализа.

**Личный вклад автора** исследования выразился в разработке программы исследования, подборе методов для достижения поставленной цели и непосредственном осуществлении всех следующих этапов работы с научной литературой, в определении перечня характерных ЗВ, выявлении путей их распространения в природных средах, ранжировании территории района исследования по степени техногенного загрязнения, проведения исследований в полевых и лабораторных условиях комплексом современных методов, камеральной обработке полученных материалов, осуществлении физико-химического анализа проб, в обработке и интерпретации полученных результатов, моделировании, разработке рекомендаций по реабилитации территории и оптимизации системы мониторинга, аprobации результатов в форме докладов и статей.

**Апробация работы.** Результаты исследований доложены и обсуждены на Всероссийской научной конференции "Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам" (г. Киров 2015 г.), на XII Международной научно-технической конференции "Современные проблемы экологии" (г. Тула 2015 г.), на IV Всероссийской конференции «Химическое разоружение – 2015: итоги и аспекты технологических решений, экоаналитического контроля и медицинского мониторинга» (г. Ижевск 2015 г.), на XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностика живых систем» (г. Киров 2015 г.), на Всероссийской научно-практической конференции «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (г. Киров 2016 г.), на XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» (г. Киров 2016 г.), на XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (г. Киров 2017 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения» (г. Киров 2017 г.), на XV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» (г. Киров 2017 г.), на XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (г. Киров 2018 г.).

**Публикации.** По материалам исследования опубликовано 19 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов кандидатских диссертаций, 2 статьи - в журналах, рецензируемых в Scopus.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из Введения, 4 глав, списка использованных источников, приложений. Общий объем работы – 156 страниц машинописного текста. Диссертация содержит 19 таблиц, 57 рисунков. Список литературы состоит из 177 наименований, в том числе из 25 иностранных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, описаны научная новизна и практическая значимость исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1.** Проведён обзор научной литературы по изучению процессов миграции и трансформации загрязняющих веществ в природных средах, отравляющих веществ и продуктов их трансформации в наземных, водных экосистемах и атмосферном воздухе. Обсуждаются мутагенно-, тератогенно- и канцерогенно-активные компоненты отравляющих веществ; их экологические характеристики, генотоксическое действие и возможные продукты их переработки. Обоснована актуальность исследований в данной области.

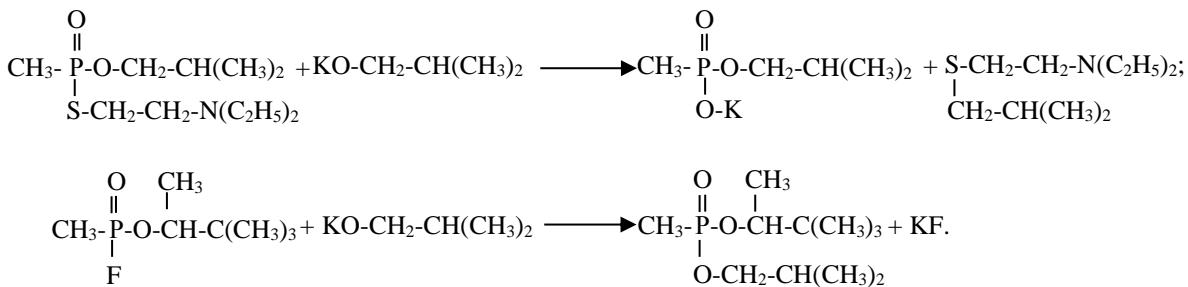
## Глава 2 Объект, материалы и методы исследования

### 2.1 Характеристика объекта исследования и анализ источников загрязнения

В данном разделе дана физико-географическая характеристика объекта исследования – природного комплекса, находившегося под воздействием химических фосфор-, азот-, хлор-, серо-, мышьяксодержащих органических и неорганических загрязняющих веществ от деятельности предприятия по хранению и уничтожению химического оружия «Марадыковский» (Кировская область).

Проведен анализ источников загрязнения окружающей среды предприятия. Показано, что детоксикация ФОВ реализована в двухстадийной технологии:

- первая стадия детоксикации ФОВ - взаимодействие с рецептурой РД-4М (на примере вещества типа Vх и Зоман) (Уткин, Капашин и др., 2007).



- вторая стадия - термическая деструкция реакционных масс в специализированных печах при температуре 1200°C с образованием: SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O, KF, HF, PF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub> и др.

Детоксикация двойных ипритно-люизитных смесей происходила посредством взаимодействия сmonoэтаноламином и последующим битумированием реакционных масс. Из 40 нормированных в выбросах в атмосферный воздух загрязняющих веществ, определён приоритетный перечень, включающий 18 химических показателей, из них: 9 общепромышленных (общая сера, общий фосфор, сероводород, оксиды азота, углерода, диоксиды азота, серы, взвешенные вещества, фторид водорода); 9 специфических (зарин, зоман, иприт, люизит, вещество типа Vх, моноэтаноламин, N-метилпирролидон, изобутиловый спирт, мышьяк) и один биологический показатель по определению острой токсичности.

**2.2 Материалы.** В работе использованы фоновые материалы государственного экологического мониторинга за период деятельности предприятия по уничтожению химического оружия с 2006 по 2015 гг., а также материалы собственных экспериментальных результатов, полученных в рамках диссертационного исследования в период с 2014 по 2017 гг.

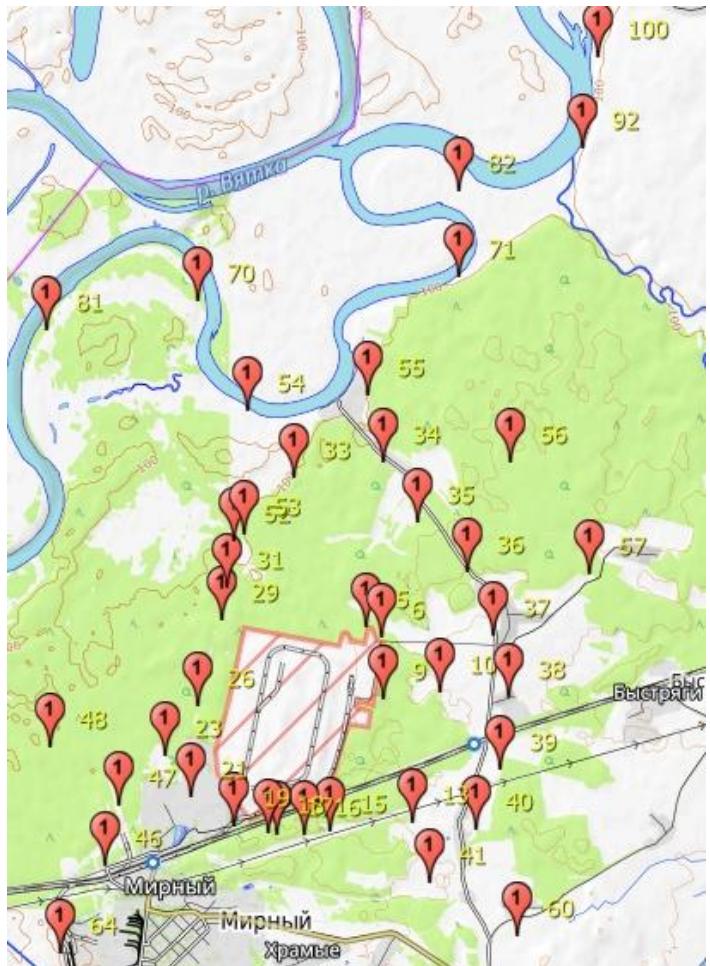


Рисунок 1 – Карта-схема точек отбора проб

**2.3 Методы, используемые в оценке состояния природных сред и объектов**  
Отбор проб. В ходе экспедиционных выездов и посезонных натурных обследований в течение 2014–2017 гг. отбирали пробы воды, донных отложений, растений для экологического, химико-аналитического и эколого-токсикологического исследования. Отбор проб проводили в пунктах (рис.1), выбранных с учетом распространения предварительно выявленной зоны воздействия предприятия и в соответствии с требованиями нормативной документации (ГОСТ, ГОСТ Р и РД). Пространственную привязку точек отбора в районе исследования осуществляли с помощью GPS навигации. Половые исследования на этапе вывода предприятия из эксплуатации в 2015-2017 гг. включали обследование биогеоценозов, бурение скважин, выполнение почвенных разрезов, отбор проб почв, грунтовых и поверхностных вод.

Химико-аналитические исследования проб воды, донных отложений, почв, образцов биологических проб выполняли на базе аккредитованных лабораторий АСИЦ ИПТМ РАН (РОСС RU.0001.513800), ФГБОУ ВО ВятГУ (RA.RU.518374), ФБУ ФУ по БХ и УХО (РОСС СОБ 7.00260.2014), ФБУЗ

ЦГИЭ Кировской области (РОСС RU.0001.510166). Элементный состав определяли атомно-эмиссионным методом ICAP-6500 *Thermo Scientific*. В работе использовали унифицированные, или стандартные методики пробоподготовки и определения загрязняющих веществ (РД, ПНДФ, МУ) в пробах воды, донных отложений, почвы, атмосферных осадках (снежный покров), растительности. В лабораторных условиях проведен физико-химический анализ 246 проб почвы и 122 проб донных отложений по 16 компонентам; 156 проб поверхностной воды, 234 проб воды из наблюдательных скважин по 22 химическим показателям.

Исследования по изучению состояния атмосферного воздуха проводили с использованием биоиндикаторов: лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Ny и хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.). С 8 участков мониторинга отобрано и проанализировано на содержание общего фосфора 32 пробы эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. и 24 пробы хвои сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L.

Анализ качества донных отложений выполняли по оценке состояния макрозообентоса в пробах, отобранных в соответствии с общепринятыми методиками и определителями. Экологотоксикологические исследования проб водных вытяжек донных отложений и почв проводили методом биотестирования с использованием стандартных тест-объектов — *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg и *Daphnia magna* Straus в остром (48 час.) в хроническом (25 сут.) экспериментах (ASTM, 1993; ФР..., 2007).

Эколого-токсикологические исследования проб природной и сточной воды, атмосферных осадков, водных вытяжек почв, донных отложений проводили методом биотестирования с использованием стандартных тест-объектов — *Chlorella vulgaris Beijer*, *Daphnia magna Straus*, а также с помощью биотеста «Эколюм».

Реабилитацию почв с пониженной способностью к самоочищению проводили с использованием биопрепарата–деструктора ЕК-8-14.

**2.4 Обработка результатов исследования.** В качестве программного обеспечения для обработки данных использовали пакеты программ: Corel DRAW Graphics Suite X5, ENVI 5.2 версия IDL 8.4, SASGIS версия 160707, GRASS GIS 7.2.0, Mapinfo Professional 7.5, «Агат» вер. 4.01; ArcGIS 9.3.1., УРПЗА «Эколог» 3.0, Recass NT 3.0.

В обработке полученных результатов использовали методы ГИС, электронного картографирования и моделирования, сопоставления материалов космосъемок с объектами на местности, с построением аналитических карт, диаграмм с целью выявления ореолов распространения и зон аккумуляции загрязняющих веществ и возможных продуктов их деструкции.

### **Глава 3 Динамика экологической обстановки в зоне воздействия предприятия в период его функционирования и на этапе ликвидации последствий деятельности**

По фондовым материалам Регионального центра государственного экологического контроля и мониторинга (РЦГЭКиМ) за период с 2004 по 2015 гг., а также на основе результатов собственных исследований 2014-2017 гг. проведен анализ динамики природного комплекса за весь период деятельности предприятия и на завершающем этапе его функционирования с целью выявления участков, подвергшихся наибольшему воздействию. В таблице 1 представлены сводные данные по выявленным изменениям в окружающей среде, точки наблюдения представлены на рисунке 1.

Таблица 1 – Выявленные изменения контролируемых параметров в районе функционирования предприятия

<b>Объект исследования</b>	<b>Исследуемые параметры</b>	<b>Выявленное влияние</b>	
		<b>1</b>	<b>2</b>
Атмосферный воздух	Диоксид азота	Превышение фона в точках 19, 26, 35, 36, 41, 47	
	Оксид углерода	Превышение фона в точках 6, 9, 16, 19, 23, 31, 34, 37, 38, 40, 41, 48, 52	
	Содержание общего фосфора в лишайниках	Увеличение содержания по мере приближения к предприятию, снижение содержания после 2012 г.	
	Содержание общего фосфора в хвое сосны	Снижение содержания после 2012 г.	
Снежный покров	Взвешенные вещества	Превышение фона в точках 5, 41, 53, 33, 35, 55, 57, 70, 71, 82	
	Фосфат-ионы	Превышение фона в точках 5, 6, 15, 18, 21, 29, 33, 35, 39, 40, 41, 47, 52, 53, 54, 55, 57, 70, 92	
	ХПК	Превышение фона в точках 5, 21, 33, 40, 54, 81, 82, 92, 100	
	Общий фосфор	Превышение фона в точках 5, 6, 15, 18, 21, 29, 33, 35, 39, 40, 47, 53, 54, 55, 57, 70, 71, 82	
Почвы	Общий фосфор	Превышение фона в точках 2, 3, 16, 19, 46, 54, 55, 56, 64, 70, 76, 82	
	Мышьяк	Превышение ПДК практически во всех точках контроля в ЗЗМ (характерно для региона)	
	Активность каталазы	Стабильные участки 5, 10, 36, 41, 57, 60, 112	
	Активность уреазы	Стабильные участки 10, 36	
Грунтовые воды	Железо	Высокое содержание железа в воде в большинстве наблюдательных скважин (характерно для региона)	
Поверхностные воды	Макрозообентос	Прирост численности и биомассы за счет моллюсков, хиономид, олигохет	
Состояние растительности	Состояние листовых пластинок	Не значительные колебания на участках 9, 13, 17, 19, 46, 47	
	Усыхание хвои сосны обыкновенной	Отмечено на участках 17, 19	
	Оголение части веток березы повислой	Отмечено на участках 17, 18	

Продолжение таблицы 1

1	2	3
	Состояние пигментного комплекса	Хлорозов и некрозов не выявлено
Состояние здоровья населения*	Отклонений по воздействию на здоровье детского и взрослого населения не выявлено	

Примечание. \* Состояние здоровья населения оценивали по количеству обращений в лечебные учреждения

## Глава 4 Исследование путей миграции, трансформации и аккумуляции загрязняющих веществ в районе исследования

### 4.1 Моделирование зоны воздействия предприятия

Для оценки воздействия предприятия на природные среды построена модель (рис. 2) распространения загрязняющих веществ на объекты окружающей среды. Установлено преимущественное распространение загрязняющих веществ в северном и северо-западном направлениях от промышленной площадки предприятия.

### 4.2 Обследование зоны преимущественного воздействия

Для выявления способности к аккумуляции загрязняющих веществ проводили ежегодный отбор и анализ проб почв в зоне воздействия. По полученным данным анализа проб почвы построены круговые диаграммы, отражающие изменение концентрации общего фосфора в почвенном покрове. Характер диаграмм свидетельствует об увеличении содержания общего фосфора в верхних слоях почвы в процессе деятельности предприятия и уменьшение его содержания в период вывода предприятия из эксплуатации (рис. 3).

Для исследования вертикальной миграции загрязняющих веществ, построено 5 разрезов, произведен послойный отбор проб грунта. Выявлена линза глинистых пород мощностью от 10 до 20 см. Наличие локального водоупора, повторяющего общий уклон рельефа в направлении к реке (к западу-северо-западу от предприятия), способствует переводу значительной части вертикального стока – в горизонтальный и обеспечивает высокий уровень грунтовых вод даже в межень (рис. 4).

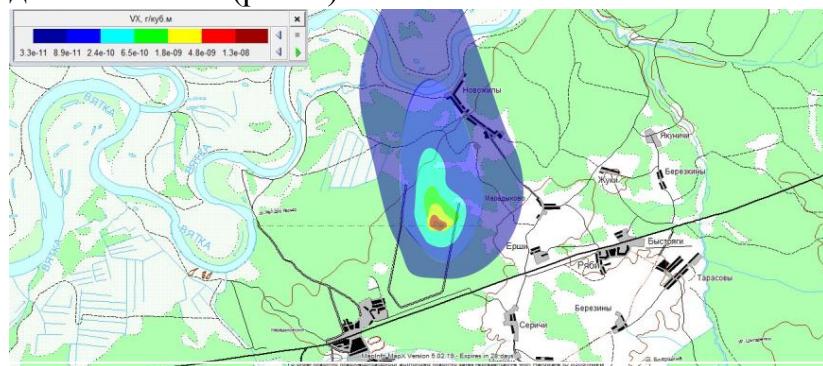


Рисунок 2 – Модель распространения ОВ типа Vx по среднесуточным метеоданным за период 2010-2012 гг.

Величина уклона в западном направлении исследуемой территории - 0,006, а в северо-западном направлении - 0,03. Расчётная скорость перемещения грунтовых вод вниз по потоку составляет 0,165 м/сут для западного направления и 0,825 м/сут – для северо-западного направления.

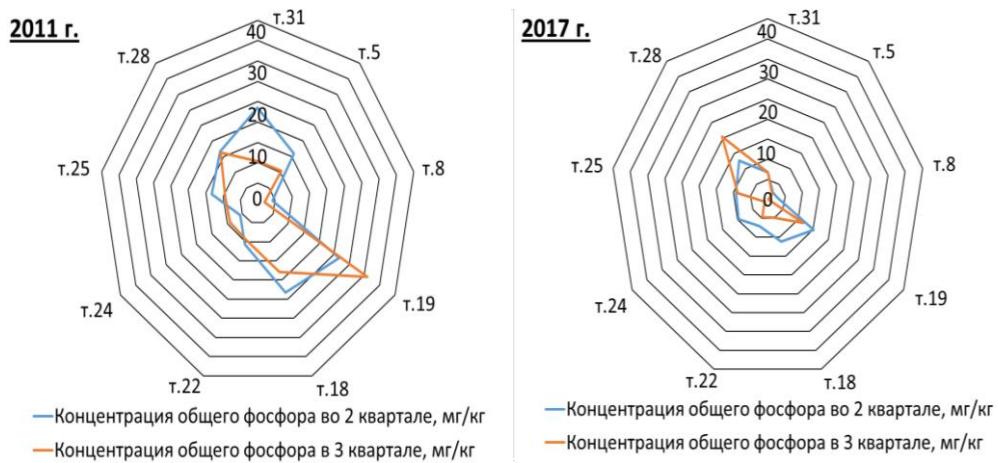


Рисунок 3 – Динамика изменения концентрации общего фосфора в почве в радиусе 1 км от предприятия

Геологический разрез по скважинам 2н, 8н, 10н, 14п, 13п, 1н, 12п  
масштаб: вертикальный 1:200  
горизонтальный 1:10 000



Рисунок 4 – Геологический разрез

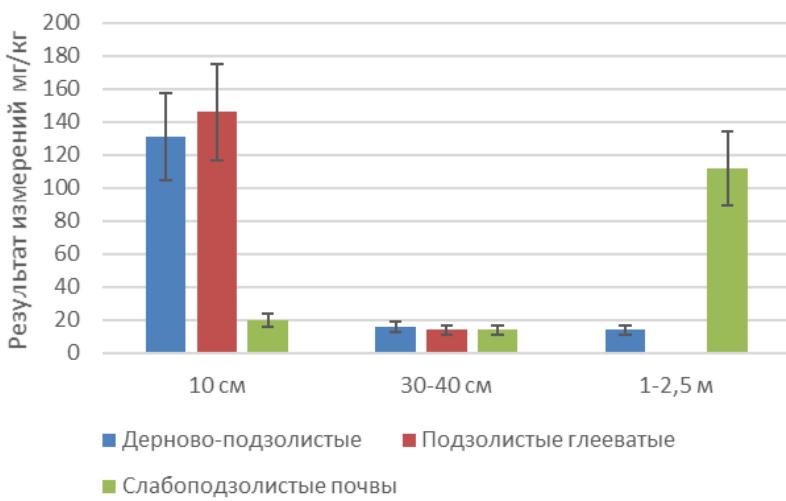


Рисунок 5 – Зависимость содержания подвижного фосфора от глубины почвенного слоя

стых почвах валовое содержание железа по  $Fe_2O_3$  возрастает с глубиной от 3,7 до 14,4 %, содержание As возрастает с глубиной от 2,1 до 14,8 мг/кг.

Анализ вертикального распределения подвижного фосфора в песчаных почвах показал, что аккумуляция его происходит на глубине за пределами почвенного профиля. (рис. 5). Если на глубине 10 см содержание соединений фосфора в пересчете на общий фосфор в слабоподзолистых почвах находится в пределах

15-16 мг/кг, то на глубине 1-2,5 м содержание его достигает 110-115 мг/кг.

В суглинистых почвах с хорошо выраженным гумусовым горизонтом отмечено более высокое содержание фосфора в верхних слоях и отсутствие накопления с глубиной.

Сравнительный анализ содержания подвижных и валовых форм фосфора по глубинам имеет положительную корреляцию  $R=0,72$  (рис. 6).

Отмечен накопительный эффект в вертикальной миграции веществ на примере Fe, Al, As (рис. 7). Так, в дерново-подзолистых почвах валовое содержание железа по  $Fe_2O_3$  возрастает с глубиной от 1,5 до 2,6 %, алюминия по  $Al_2O_3$  соответственно от 4,4 до 6,2 %, содержание As возрастает с глубиной от 1 до 2,8 мг/кг.

В подзолистых глееватых почвах валовое содержание железа по  $Fe_2O_3$  возрастает с глубиной от 3,6 до 4,9 %, алюминия по  $Al_2O_3$  соответственно от 7,8 до 8,5 %, содержание As возрастает с глубиной от 5,7 до 9,4 мг/кг. В слабоподзолистых почвах валовое содержание железа по  $Fe_2O_3$  возрастает с глубиной от 1,3 до 6,6 %, алюминия по  $Al_2O_3$  соответственно от 2,1 до 14,8 мг/кг.

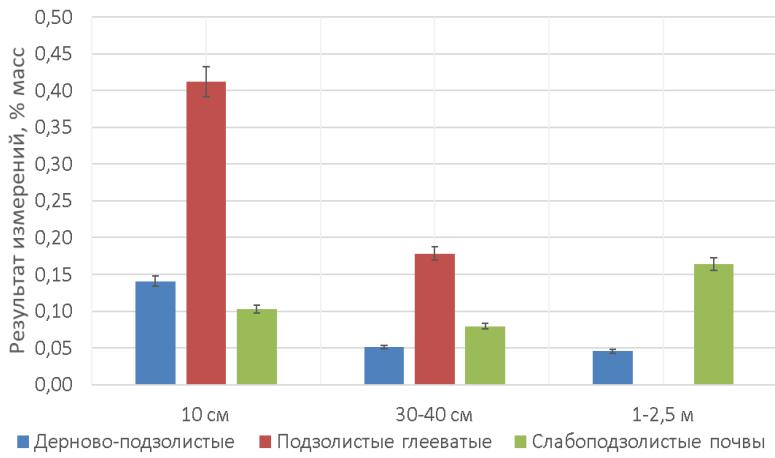


Рисунок 6 – Зависимость содержания валового фосфора от глубины почвенного слоя

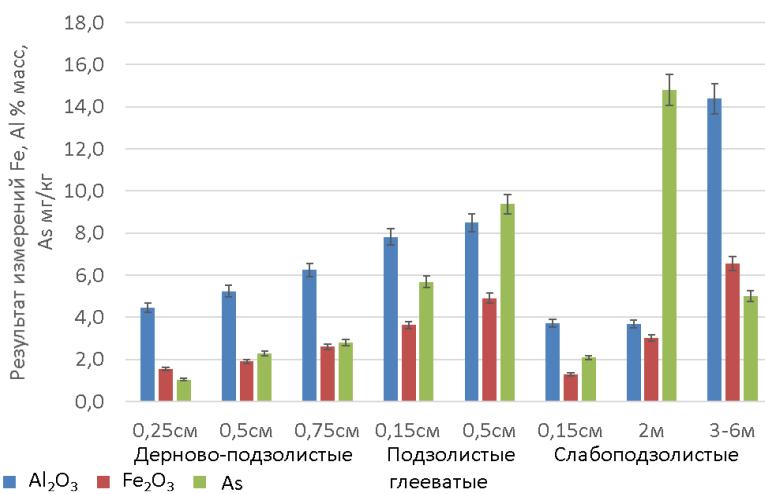


Рисунок 7 – Распределение Fe, Al, As по глубинам разрезов

нием железа и показателем ХПК в летнее время с  $R=0,20$  до  $R=0,90$  в зимнее время свидетельствует о поступлении его с грунтовыми водами. Высокое содержание железа характерно для четвертичных отложений Кировской области.

При этом содержание специфичных загрязнений и маркерных веществ не обнаружено. Пробы не токсичны.

#### 4.4 Выявление зон подтопления с помощью методов дистанционного зондирования Земли

Для подтверждения отсутствия накопления загрязняющих веществ в донных отложениях старичных озёр создан банк многолетних данных спутниковых наблюдений на исследуемую территорию. По данным дистанционного зондирования Земли выявлено ежегодное затопление старичных озёр (зоны возможной аккумуляции) с последующим выносом загрязняющих веществ в р. Вятку (рис. 8).

Для выявления латеральной миграции веществ исследована пойменная часть прогнозируемой зоны распространения загрязнения.

Анализ состава поверхностных вод и донных отложений старичных озер не позволил выявить их прогнозируемое загрязнение. Отмечена сильная сезонная изменчивость состава поверхностных вод при отборе проб в феврале и августе, при этом аккумуляции загрязняющих веществ в донных отложениях не происходит. Анализ зависимости температуры и электропроводности в исследуемых точках свидетельствует о высокой корреляции между ними во всех точках и глубинах исследуемой цепочки озер ( $R=-0,94-0,97$ ).

Данная закономерность является типичной для всей цепочки старичных озер, однако в месте впадения сезонного ручья коэффициент корреляции  $R$  между температурой и электропроводностью на различной глубине равен 0,84, что свидетельствует об изменении химического состава поверхностной воды за счет внесения сторонних примесей с поверхностным стоком через ручей.

Повышение значимости корреляционных связей между содержанием

Fe, Al, As в донных отложениях

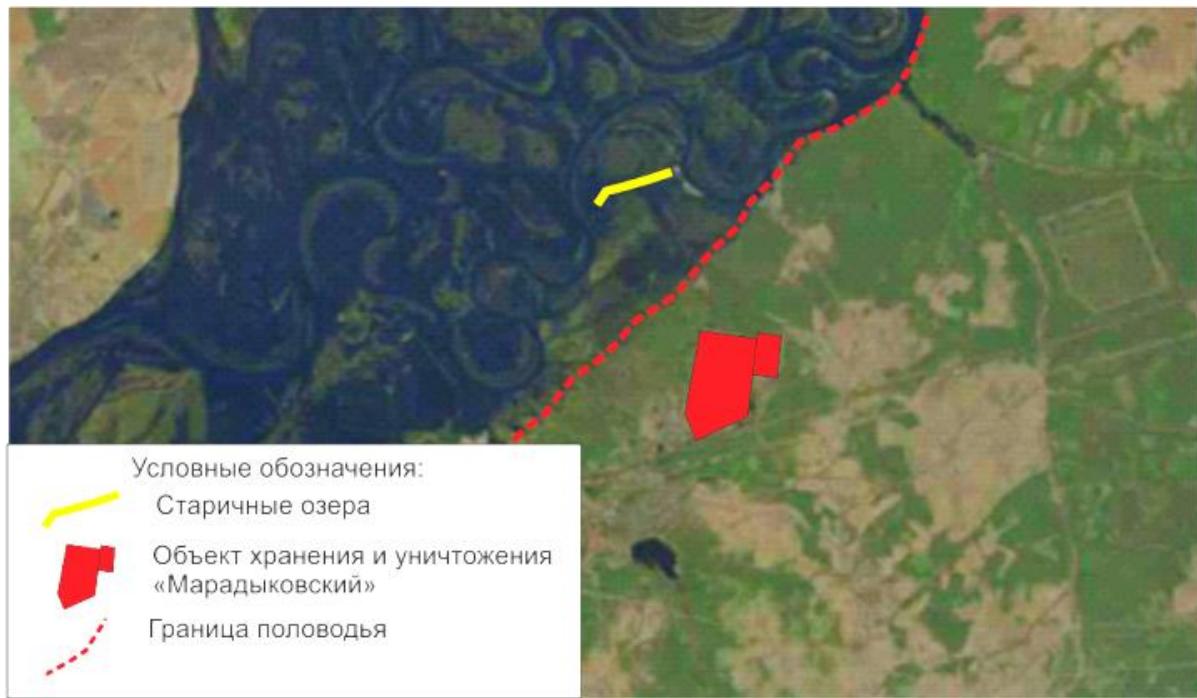
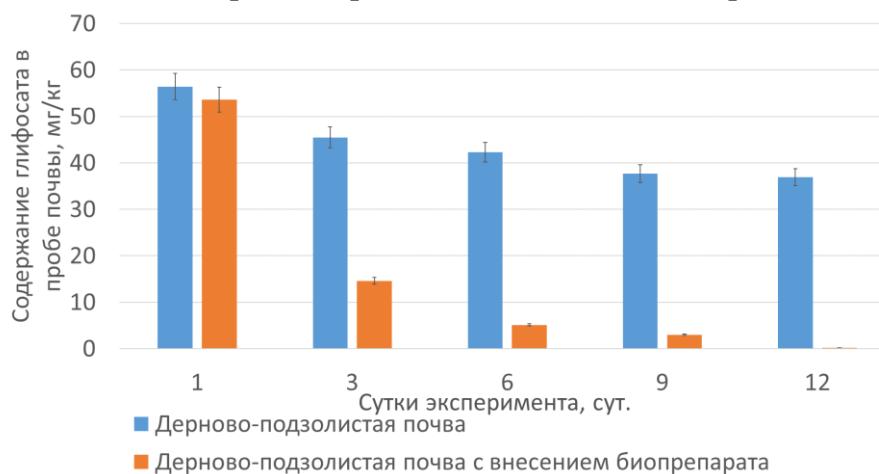


Рисунок 8 – Космоснимок территории в половодье р. Вятки вблизи предприятия, выполненный 26 мая 2017 г. в естественных цветах.

Таким образом, миграция загрязняющих веществ как от деятельности предприятия по уничтожению химического оружия, так и от перепрофилированного предприятия будет осуществляться с грунтовыми и паводковыми водами в речную сеть. В настоящее время аккумуляция загрязняющих веществ в почвах, грунтовых водах и донных отложениях на данной территории не выявлена.

#### 4.5 Разработка комплекса мероприятий для обеспечения экологической безопасности исследуемой территории

По результатам исследований разработан комплекс защитных и реабилитационных мероприятий по минимизации воздействий на почву, поверхностные и подземные воды на этапе ликвидации последствий деятельности предприятия и размещаемых новых производств на данной территории, включающие: организацию гидродинамических барьеров, организацию биологического барьера, биологическую реабилитацию почв, корректировку системы экологического мониторинга, выявление источников загрязнения, проведение оценки последствий и прогноза развития экологических проблем.



Высокая эффективность этапа биорекультивации загрязненных почв с использованием препарата на основе бактерий штаммов *Pseudomonas fluorescens* ЕК-5-93 и *Pseudomonas putida* показана на примере уменьшения содержания глифосата в почве с 53,6 мг/кг до 0,15 мг/кг к 12-ти суткам эксперимента (рис. 9).

Рисунок 9 – Динамика содержания глифосата в почве в процессе биорекультивации

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По данным проведенных исследований показано, что основным маркером воздействия предприятия уничтожения химического оружия на окружающую среду является содержание валовых и подвижных форм фосфора и соединений мышьяка. В перечень приоритетных загрязняющих веществ и показателей, подлежащих контролю в природных средах, отнесены: оксид углерода, диоксид азота, хлорид мышьяка, фториды натрия, калия, пирофосфат натрия, N-метилпирролидон,monoэтаноламин, спирт изобутиловый,  $\epsilon$ -капролактам.

2. Методом биодиагностики содержания маркерных загрязнений в образцах проб лишайника *Hypogymniaphysodes* (L.) Nyl. и двухлетней хвои сосны обыкновенной (*Pinussylvestris* L.) показано повышенное, относительно фона, содержание соединений фосфора в исследуемых образцах биообъектов, выявляющее присутствие соединений фосфора в выбросах в атмосферный воздух до 2012 г. В период с 2012 по 2017 гг. на всех пунктах биомониторинга обнаруживалось постепенное снижение содержания соединений фосфора в атмосферном воздухе, по-видимому, как за счет снижения объема сжигания реакционных масс на предприятии, так и в силу вовлечения данного биогенного элемента в биогеохимический круговорот. Мышьяк и продукты трансформации отравляющих веществ в пробах снежного покрова за весь период деятельности предприятия не обнаружены.

3. В атмосферных осадках, почве и растительности выявлен ореол повышенного относительно фона содержания и возможной аккумуляции соединений фосфора в северном и северо-западном направлениях от предприятия. Отмечено ежегодное уменьшение площади данного ореола в период после завершения деятельности предприятия (2015-2017 гг.) на 11-13 % в результате естественного восстановления природных сред в отсутствие техногенного воздействия предприятия.

4. Выявлена закономерность вертикальной миграции загрязняющих веществ на примере соединений фосфора и мышьяка в основных типах почв и подстилающих их породах. В песчаном профиле ни в одном из горизонтов профиля, в том числе, органогенном горизонте (в лесной подстилке) не выявлено накопление подвижных соединений фосфора. Резкое возрастание подвижного фосфора наблюдалось в подстилающей глинистой породе на глубине более 2 м. В суглинистых почвах с хорошо выраженным гумусовым горизонтом или перегнойным слоем отмечено более высокое содержание фосфора. Отмечено увеличение содержания мышьяка по глубине от 0,5 до 2 м.

5. По данным мониторинга с учётом локальных водоупоров выявлена разгрузка грунтовых вод в ближайшие к предприятию водоёмы – цепь старичных озёр. Этот вывод подтверждается методами ГИС и дистанционного зондирования Земли, позволившими фиксировать слияние цепи старичных озёр в период весеннего половодья с основным руслом р. Вятки. Следствием разлива является вынос аккумулированных в пойменной зоне загрязняющих веществ в р. Вятку, определяющий фоновый уровень содержания их в донных отложениях. Данная особенность водоёма может быть использована в рамках системного экологического мониторинга и контроля загрязняющих веществ на данной территории после перепрофилирования предприятия.

6. Методом биоиндикации поверхностных вод р. Вятки на трех створах проведена оценка качества речной воды. Биоиндикационные показатели указывают преимущественно на 3 и 4 классы качества воды наблюдаемого участка р. Вятки с 2010 по 2014 гг. (вода «умеренно загрязненная», «загрязненная»). Резкий прирост численности и, в особенности, биомассы зообентоса, происходивший за счет моллюсков, хирономид и олигохет, указывает на повышение трофического статуса р. Вятки и указывает на наличие органического загрязнения.

7. Для оценки устойчивости различных типов почв к загрязняющим веществам проанализированы гранулометрический состав почв разных типов, содержание в них гумуса, характер почвообразующих пород, ферментативная активность почв по динамике активности катализы и уреазы. Выявлены как наиболее стабильные участки почв в районе предприятия по уничтожению химического оружия, так и почвы с пониженной способностью к деградации

загрязняющих веществ. В модельном эксперименте проведены исследования по изучению пониженнной способности почв к самоочищению с использованием биопрепарата-деструктора ЕК-8-14 на основе бактерий штаммов *Pseudomonas fluorescens* ЕК-5-93 и *Pseudomonas putida*. Выявлено, что данные микроорганизмы участвуют в процессах биодеградации загрязнённых почв.

8. Разработан комплекс мероприятий для обеспечения экологической безопасности исследуемой территории, включающий: определение неблагополучных участков, проведение реабилитационных мероприятий, организацию захоронения промышленных отходов путем пластового дренажа и подстилающей геомембраны для защиты подземных вод, организацию сети наблюдательных скважин, оптимизацию системы экологического мониторинга и контроля отсроченного эффекта воздействия латентных загрязнений. Материалы исследований использованы при проектировании и строительстве полигона захоронения промышленных отходов предприятия для обеспечения экологической безопасности.

#### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

##### Статьи в журналах, рекомендованных к изданию ВАК и рецензируемых в Scopus

1. **Шаров С.А.**, Ашихмина Т.Я. Контроль эффективной работы системы очистки выбросов по составу отходов / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина // Теоретическая и прикладная экология – 2017. – №4. – С. 39-43.

2. **Шаров С.А.** Оценка возможности использования растительно-микробных ассоциаций при рекультивации почвы на объекте «Марадыковский». / С.А. Шаров, А.Г. Лазыкин, А.А. Лещенко, Т.Я. Ашихмина, И.П. Погорельский, И.В. Дармов, И.А. Лундловских, И.А. Устюжанин // Теоретическая и прикладная экология. – 2016. – №4. – С. 96-104.

3. **Шаров С.А.** Адаптация микробных биотехнологий ремедиации почв к реальным объектам санации / С.А. Шаров // Теоретическая и прикладная экология. – 2014. – №4. – С. 60-62.

4. **Шаров С.А.** Биопрепарат с расширенным спектром биодеградативной активности для рекультивации почвы объекта уничтожения химического оружия «Марадыковский» / С.А. Шаров, А.С. Туманов, Т.Я. Ашихмина, А.А. Лещенко, И.П. Погорельский, В.В. Тетерин, А.Г. Лазыкин, Г.В. Филимонова, А.В. Ежов, Р.Г. Пермяков // Теоретическая и прикладная экология, 2015. №3. – С. 61-69.

5. **Шаров С.А.** Микробная биотехнология рекультивации для санирования и устойчивого функционирования техногенной экосистемы / С.А. Шаров и [др.] // Теоретическая и прикладная экология, 2017. №4. – С. 54-65.

##### Статьи в прочих изданиях

6. **Шаров С.А.** Система экологического менеджмента на объекте по хранению и уничтожению химического оружия п. Марадыковский / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина / Механизмы устойчивости и адаптации биологических систем к природным и техногенным факторам: сб. материалов Всероссийской научной конференции (22-25 апреля 2015г.). Киров: ООО «ВЕСИ», 2015. – С. 405-408.

7. **Шаров С.А.** Производственный экологический мониторинг на завершающем этапе уничтожения химического оружия / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина / Современные проблемы экологии: Тезисы докладов XII Международной научно-технической конференции. Тула: Инновационные технологии. 2015. – С. 68-70.

8. **Шаров С.А.** Особенности системы экологического мониторинга на этапе ликвидации последствий деятельности объектов по хранению и уничтожению химического оружия и реабилитации территорий / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина / «Химическое разоружение – 2015: итоги и аспекты технологических решений, экоаналитического контроля и медицинского мониторинга «СНЕМДЕТ-2015»: IV Всероссийская конференция, Ижевск, 14-18 сентября 2015 г.: сборник трудов. - Ижевск: ИМ УрО РАН, 2015. – С. 204-208.

9. **Шаров С.А.** Конкуренция фосфатаккумулирующих микроорганизмов с гликогенаккумулирующими организмами в сточных водах / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина / Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностика живых систем: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 2. (г. Киров, 1-2 декабря 2015 г.). Киров: Изд-во ООО «ВЕСИ», 2015. – С. 48-50.

10. **Шаров С.А.** Биологические и микробиологические способы очистки почв загрязненных территорий / Т.Я. Ашихмина, Л.И. Домрачева, И.Г. Широких, Л.В. Кондакова, С.А. Шаров / Экология родного края: проблемы и пути решения: Сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 2. (28–29 апреля 2016 г.). Киров: Изд-во ООО «Радуга-ПРЕСС», 2016. – С. 99-103.

11. **Шаров С.А.** Особенности естественного геохимического барьера грунтовых вод / Т.Я. Ашихмина, С.А. Шаров / Экология родного края: проблемы и пути решения: Сб. материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 2. (28–29 апреля 2016 г.). Киров: Изд-во ООО «Радуга-ПРЕСС», 2016. – С. 138-141.

12 **Шаров С.А.** Система производственного экологического контроля и мониторинга на этапе ликвидации последствий деятельности на 1205 объекте ХУХО / Т.Я. Ашихмина, С.А. Шаров, А.Е. Танюшкин / Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 5–8 декабря 2016 г.). Киров: ООО «Издательство «Радуга-ПРЕСС», 2016. – С. 165-167.

13 **Шаров С.А.** Исследование воздействия объекта по уничтожению химического оружия «Марадыковский» на грунтовые воды / С.А. Шаров, А.Е. Танюшкин, М.А. Мариничева, Т.Я. Ашихмина, А.С. Тимонов / Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 13–14 апреля 2017 г.). Киров: ВятГУ, 2017. – С. 57-60.

14. **Шаров С.А.** Исследование пойменных озер в районе объекта по уничтожению химического оружия «Марадыковский» / С.А. Шаров, А.С. Тимонов, А.Е. Танюшкин, М.А. Мариничева, Т.Я. Ашихмина / Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 13–14 апреля 2017 г.). Киров: ВятГУ, 2017. – С. 60-63.

15 **Шаров С.А.** Определение класса опасности отхода «бетонно-солевая масса при обезвреживании водно-солевого слоя детоксикации зомана» / С.А. Шаров, А.Е. Танюшкин, Е.В. Брызгалина, Т.Я. Ашихмина / Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 13–14 апреля 2017 г.). Киров: ВятГУ, 2017. – С. 51-56.

16. **Шаров С.А.** Универсальность механизмов устойчивого функционирования природных экосистем и микробиоценозов / С.А. Шаров, И.П. Погорельский, А.А. Лещенко, А.Г. Лазыкин / Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 2. (г. Киров, 13–14 апреля 2017 г.). Киров: ВятГУ, 2017. – С. 298-302.

17. **Шаров С.А.** Оценка состояния растительности по биоповреждениям листьев растений в зоне влияния объекта УХО в пос. Мирный Кировской области / С.А. Шаров, Т.Я. Ашихмина, С.В. Пестов / Сохранение лесных экосистем: проблемы и пути их решения: Материалы Всероссийской научно-практической конференции (г. Киров, 15–19 мая 2017 г.). Киров: ООО «Издательство «Радуга-ПРЕСС», 2017. – С. 254-258.

18. **Шаров С.А.** Проблема изучения отсроченных техногенных воздействий на экосистемы / Т.Я. Ашихмина, С.А. Шаров / Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 4–6 декабря 2017 г.). Киров: ВятГУ, 2017. – С. 20-25.

19. **Шаров С.А.** Моделирование миграции загрязняющих веществ в вертикальном профиле грунтов / С.А. Шаров, А.С. Тимонов, Е.В. Дабах, Т.Я. Ашихмина / Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Книга 1. (г. Киров, 23–24 апреля 2018 г.). Киров: ВятГУ, 2018. – С. 93-99.