

## Влияние сточных вод Оренбургского газохимического комплекса на химический состав почвенного покрова ЗПО

*А.Г. Клунов, магистрант, Т.А. Гамм, д.с.-х.н., профессор, ФГБОУ ВО Оренбургский ГУ*

Любое промышленное предприятие прямо или косвенно оказывает влияние на природную среду территории, на которой оно находится [1]. Поэтому главная задача природоохранных мероприятий состоит в том, чтобы свести к минимуму нежелательные последствия этого воздействия.

Технология очистки и переработки природного газа Оренбургского газохимического комплекса (ОГХК) требует огромного количества воды, которая после использования сбрасывается на очистные сооружения. Около 2,5 млн м<sup>3</sup> сточных вод ОГХК после биологической очистки поступают на земельные поля орошения (ЗПО), которые являются конечной ступенью их очистки [2].

Сточные воды ОГХК имеют специфический химический состав, поэтому требуют индивидуальных исследований при сбросе их на ЗПО. Исследуемые ЗПО эксплуатируются с 1976 г. Последние научные исследования датируются 2008 г. В ходе многолетних исследований было установлено, что биологические очистные сооружения не очищают сточные воды до нормативов, позволяющих их сброс в водоёмы рыбохозяйственного пользования. Поэтому они направляются в ёмкость сезонного регулирования (ЕСР), откуда подаются на ЗПО для почвенной очистки [3]. Загрязняющие вещества поступают на ЗПО со сбрасываемой сточной водой с апреля по октябрь. ЗПО расположены на 30 км западнее Оренбурга, в 10 км от с. Черноречья единым массивом площадью 1470 га. До сброса сточных вод почвы были представлены южными чернозёмами. При этом реконструкция очистных сооружений ОГПЗ не проводилась с 1978 г. [2]. Ввод в эксплуатацию реконструированных канадской компанией «Глобал Петро Кемикал Процессез Инк» очистных сооружений в срок не произведён. Поэтому актуально определить возможность эффективного использования полей орошения для очистки сточных вод ОГХК в дальнейшем.

**Цель исследования** — оценка существующего состояния почвенного покрова ЗПО.

Сущность процесса очистки заключается в том, что при фильтрации сточных вод через почву

в верхнем её слое задерживаются взвешенные и коллоидные вещества.

**Материал и методы исследования.** Предметом исследования были сточные воды из ёмкости сезонного регулирования, вода р. Чёрной (ниже ЗПО по течению) и почва пахотного слоя ЗПО. Химические анализы проб почвы, сточных вод ОГХК и вод р. Чёрной проводили в испытательной лаборатории государственного центра агрохимической службы «Оренбургский». Пробы отбирали в соответствии с ГОСТом 17.4.4.02–84 и ГОСТом Р 51592–2000 [4, 5].

Экологическое состояние почв оценивали путём сопоставления полученных данных с аналогичными показателями фонового участка (контроль) и ПДК веществ.

Для исследования воды и почвы применяли следующие методы: колориметрический (ФЭК), титриметрический (метод Мора), комплексонометрический, фотометрический (с реактивом Несслера), гравиметрический, газовой хроматографии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Допустимую концентрацию тяжёлых металлов в сточных водах устанавливали по СанПиН 2.1.7.573–96 [6].

**Результаты исследования.** ЗПО находятся в непосредственной близости от р. Чёрной, которая впадает в р. Урал. Так как в р. Чёрной разгружаются грунтовые воды, то имеет смысл проанализировать состав её вод, сравнив полученные показатели с ПДК рыбохозяйственного назначения, чтобы определить влияние полей орошения на водный объект. Показатели, определяющие качество орошаемой и речной воды, представлены в таблице 1.

В минеральном составе сточных вод ЕСР в 2015 г. по сравнению с 2001 г. произошли следующие изменения: рост концентрации гидрокарбонатов в 1,5 раза; содержание сульфат-ионов увеличилось в 1,4 раза в среднем по сезонам; увеличения концентрации хлорид-ионов не наблюдалось, при этом в весенний период их содержание было ниже, чем осенью; незначительный прирост ионов кальция и магния; концентрации сульфат-иона и гидросульфид-иона превышали ПДК рыбохозяйственного назначения; увеличение рН, сухого остатка, взвешенных веществ и ХПК.

1. Химический состав сточных вод, поступающих на ЗПО из ЕСР, и вод р. Чёрной

Показатель	ЕСР			Р. Чёрная			ПДК (рыбхоз.)
	2001	10.2014	05.2015	2001	10.2014	05.2015	
Cl <sup>-</sup> , мг/л	311,0	312,40	255,20	212,8	255,6	197,3	300,0
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не норм.
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	220	381,25	392,3	573,4	579,5	594,7	не норм.
HS <sup>-</sup> , мг/л	-	1,7	1,6	-	0,15	0,16	отсут.
Ca <sup>2+</sup> , мг/л	73,6	69,00	100,8	82,82	56,0	85,0	180,0
Mg <sup>2+</sup> , мг/л	26,4	27,60	42,0	73,86	42,4	52,2	40,0
Zn <sup>2+</sup> , мг/л	-	0,002	0,002	-	0,003	0,004	0,01
Fe, мг/л	0,73	0,56	0,62	-	0,42	0,34	0,1
Cu, мг/л	0,05	0,010	0,012	-	0,060	0,061	0,01
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/л	195,0	278,0	249,6	178,6	178,8	153,6	100,0
Взвешенные вещества, мг/л	38,0	33,30	82,40	-	40,0	5,26	10,0
Сухой остаток, мг/л	1211,0	1800,0	1220,0	1186,0	960,0	600,0	не норм.
ХПК, мг О/л	41,0	50,02	107,85	-	66,69	25,0	30,0
Азот аммонийный, мг N/л	0,84	0,21	1,14	не обн.	0,25	0,10	0,4
Нефтепродукты, мг/л	не обн.	0,02	0,12	не обн.	0,05	не обн.	0,05
pH, Lg cH	7,9	8,4	7,9	8,0	8,0	8,1	6,5–8,5

Обнаружено присутствие нефтепродуктов, хотя в 2001 г. их не было. Содержание меди снизилось в 5 раз, железа – на 18%.

При изучении химического состава вод р. Чёрной в 2015 г. в сравнении с 2001 г. установлено, что концентрация хлорид-ионов, гидрокарбонат-ионов, сульфат-ионов и ионов кальция существенно не изменилась, но наблюдалась их сезонная вариативность; содержание ионов магния снизилось в 1,5 раза. Выявлено также присутствие иона-гидросульфида, что является превышением ПДК рыбохозяйственного назначения; полуторакратное снижение сухого остатка, присутствие азота аммонийного и нефтепродуктов; превышение концентрации сульфат-ионов ПДК; значительное превышение ПДК ионов магния, общего содержания железа и меди; несоблюдение ПДК по взвешенным веществам и ХПК.

Нами был определён химический состав почвы пахотного слоя ЗПО. Содержание ионов солей в почве отобрано в таблице 2.

Превышение фонового содержания в почве в 2015 г. обнаружено у следующих ионов солей:

кальция (осенью – в 1,6 раза, весной – в 1,2 раза), хлоридов (соответственно – в 1,3 и 1,1 раза), аммония (в 1,6 и 2,6 раза), железа (только весной – в 1,3 раза) и цинка (весной – в 2,3 раза, осенью – в 1,9 раза). Неравномерное содержание ионов солей по участкам на ЗПО объясняется рельефом местности и нарушением режимов орошения.

При орошении массива сточными водами из ЕСР в почве изменяется концентрация тяжёлых металлов. В течение вегетационного периода (период полива) отмечается миграция подвижных форм металлов по почвенному профилю [7]. Поэтому мы определили валовое содержание тяжёлых металлов (табл. 3), а также концентрацию подвижных форм доминирующих элементов (табл. 4) до начала сезона орошения и после его окончания.

Валовое содержание тяжёлых металлов было ниже ПДК. Однако осенью 2014 г., после сезонного сброса сточных вод на ЗПО, отмечалось повышение содержания валовых форм всех тяжёлых металлов по сравнению с фоном. Были обнаружены превышения валового фонового содержания хрома, свинца

2. Химический состав почв ЗПО, мг/кг

Место отбора почвы	pH	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HS <sup>-</sup>	Fe	NH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Zn <sup>2+</sup>
(Г№ 7): 10.10.14 3.05.15	7,2 7,0	361,3 287,5	907,7 1234,5	135,7 100,0	40,25 38,70	36,43 40,38	126,0 185,5	44,56 83,90	10,25 4,30	0,193 0,155
(Г№ 15): 10.10.14 3.05.15	7,4 7,2	209,2 186,0	726,2 987,6	90,48 74,55	14,30 12,35	40,48 41,45	не опр. не опр.	61,56 98,40	8,78 3,70	0,042 0,038
(Г№ 11): 10.10.14 3.05.15	7,2 7,2	171,2 152,3	562,8 764,0	85,73 68,5	21,45 20,50	41,48 43,48	174,0 226,0	64,86 102,32	7,74 3,40	0,082 0,069
Фон	7,5	190,2	1742,9	64,50	32,70	38,46	155,3	35,64	4,1	0,046

3. Валовое содержание тяжёлых металлов и нефтепродуктов в пахотном слое почвы ЗПО, массовая доля, мг/кг

Место отбора пробы	Валовая форма тяжёлых металлов							Нефтепродукты*, мг/кг
	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Cr	Fe	
(Г№ 7): 10.10.14 3.05.15	20,40 18,00	59,10 54,06	68,0 49,08	19,80 18,06	0,38 0,51	31,50 -	- 20569,60	4,10
(Г№ 15): 10.10.14 3.05.15	18,80 18,29	53,40 51,74	51,0 52,76	14,60 15,25	0,35 0,43	30,40 -	- 20488,0	4,20
(Г№ 11): 10.10.14 3.05.15	17,0 17,75	51,70 49,98	56,90 55,39	13,80 15,15	0,27 0,38	24,10 -	- 21710,40	6,20
Фон	15,40	47,57	50,41	12,55	0,28	17,90	20438,40	13,0
ПДК	55,0	100,0	85,0	32,0	2,0	не норм.	не норм.	не норм.

Примечание: \*В почвах ЗПО концентрация нефтепродуктов меньше 1000 мг/кг, что соответствует допустимому уровню загрязнения

и кадмия (в среднем в 1,5 раза) и незначительное превышение меди, цинка и никеля. Весной 2015 г. содержание валовых форм всех тяжёлых металлов по сравнению с осенью 2014 г. в почвах на Г№ 7 было ниже за исключением кадмия. На прочих гидрантах эта закономерность не повторилась.

Отмечено, что содержание подвижных форм тяжёлых металлов в почве ЗПО значительно ниже ПДК. По отношению к фону превышено содержание подвижных форм марганца, хрома, никеля, свинца, кадмия. Наибольшая концентрация тяжёлых металлов выявлена на гидранте № 7, где сброс сточных вод выше, чем на других гидрантах. Здесь содержание подвижных форм марганца выше, чем фоновое, в 3 раза, свинца – в 2,5 раза, кадмия – в 2,2 раза.

Для оценки почв в конкретной почвообразующей породе целесообразно за основу для сравнения принимать фоновое содержание загрязняющих веществ [8].

После окончания сезона полива значительно повышается содержание всех ионов, кроме гидрокарбонатов и ионов аммония (их концентрация снижается), что подтверждает серьёзное влияние сточных вод на геохимические свойства почв ЗПО и модифицирование их химического состава.

В результате собственных исследований выявлено, что оросительная вода ЗПО превышает ПДК рыбохозяйственного назначения по содержанию хлоридов, гидросульфидов, железа, взвешенных веществ, сухого остатка, азота аммонийного и ХПК.

Вода ЕСР характеризуется низким содержанием кальция и магния. Содержание сульфат-иона превышает ПДК, при этом соблюдаются показатели проектных нормативных концентраций. Это указывает на то, что биологические очистные сооружения не очищают сточные воды от серосодержащих примесей и серы до нормативов, позволяющих их сброс в водоёмы рыбохозяйственного пользования [3]. Рост pH с 7,9 до 8,4 подтверждает слабую очистку от щелочных растворов. Превышение ПДК сточных вод выявлено по содержанию сухого остатка (в 1,8 раза осенью и в 1,4 весной), а также незначительно по ХПК. При этом не выявлено в почве превышения ПДК подвижных и валовых форм тяжёлых металлов, так как их концентрации в сточных водах довольно низкие.

Наиболее существенным изменениям подвержены почвы в результате выноса кальция и магния в более глубокие слои почв и грунтов агрессивными сточными водами, что нарушает водно-физические свойства почв, которые наиболее важны при сбросе сточных вод.

Сравнительный анализ водных вытяжек почвенных образцов, отобранных с территории ЗПО, выявил в 2015 г. незначительную аккумуляцию загрязняющих веществ по сравнению с показателями прошлых лет. Признаков глобальной (необратимой) деградации почв по результатам компонентного состава не зафиксировано, что указывает на возможность дальнейшего использования данного массива для доочистки сточных вод.

4. Содержание подвижных форм тяжёлых металлов в почве ЗПО, массовая доля, мг/кг

Место отбора пробы (глубина горизонта – 0,1 – 0,25 м)	Подвижная форма тяжёлых металлов				
	Mn <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
Г№ 7	11,9	0,51	0,80	1,14	0,11
Г№ 15	9,3	0,49	0,60	0,84	0,10
Г№ 11	5,0	0,37	0,67	0,43	0,07
Фон	4,4	0,58	0,61	0,44	0,05
ПДК	140,0	6,0	4,0	6,0	1,0

Эффективность очистки сточных вод очистных сооружений ОГХК за последние 14 лет, согласно нашим исследованиям, снизилась, что указывает на необходимость реконструкции данного объекта.

Установлено экологическое ухудшение качества вод р. Чёрной – превышение ПДК для водоёмов рыбохозяйственного назначения по содержанию хлоридов, сульфатов, ионов магния, общего железа и меди, ХПК, нефтепродуктов и взвешенных веществ. Обнаружены загрязнители, которых не было в 2001 г.

Таким образом, при сбросе сточных вод происходят значительные изменения признаков в геосистеме, в частности в почвенном покрове. Наиболее значительному воздействию подвергаются нерастворимые соединения кальция. Кальциевый барьер геосистемы разрушается в результате агрессивности сточных вод, что приводит к изменению свойств почвы, находящихся в зависимости от этого показателя. При этом значительно повышается рН почвы, что приводит к условиям, снижающим урожайность сельскохозяйственных культур.

**Выводы.** Нами установлена вариативность химического состава почв ЗПО по участкам на разных поливных гидрантах. Разница показателей свойств почвы весной и осенью явно указывает на влияние сточных вод ОГХК на состояние почвенного покрова, так как содержание ионов в почве перед се-

зоном полива меньше, чем после окончания сезона полива (кроме гидросульфид-ионов). Поэтому мы рекомендуем производству либо улучшать качество сточных вод при работе существующих очистных сооружений, либо улучшать свойства почвы при мелиоративных мероприятиях. Однако наиболее результативно и целесообразно выполнить оборотную систему водоснабжения предприятия в целом без сброса сточных вод на ЗПО.

### Литература

1. Мазур И.И., Молдаванов О.И. Курс инженерной экологии: учебник для вузов. М.: Высшая школа, 1999. 447 с.
2. Временный технологический регламент на эксплуатацию очистных сооружений ГПЗ совместно с первым пусковым комплексом ТР 2–34-2010. Оренбург, 2010.
3. Гамм Т.А., Гамм А.А. Экологическое обоснование защиты почв и водных объектов от загрязнения сточными водами промышленных предприятий. Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2010. 449 с.
4. ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартиформ, 2008.
5. ГОСТ Р 51592–2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Изд-во стандартов, 2000.
6. СанПиН 2.1.7.573–96. Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения. М., 1996.
7. Гамм Т.А. Научные основы рациональной организации природно-технической системы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 486 с.
6. Климентьев А.И. Почвы степного Зауралья: ландшафтно-генетическая и экологическая оценка. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 435 с.
8. Протасова, Н.А., Щербаков А.П., Копаева М.Т. Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья. Воронеж: изд-во Воронежского ун-та, 1992. 168 с.