

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Геологическая среда в пределах урбанизированных территорий представляет собой сложную постоянно изменяющуюся природно-техногенную систему. Здесь происходит интенсивная трансформация химического состава вод и изменение естественного взаимодействия в системе вода – порода. На основе натурных и экспериментальных исследований выяснены особенности формирования химического состава подземных вод, накопления супертоксикантов в подземных водах урбанизированных территорий на примере г. Уфа.

Введение

Объектом исследований является расположенный на востоке Русской равнины г. Уфа – один из наиболее крупных промышленных (нефтехимических, химических и др.) центров России с населением свыше 1 млн. человек. Большая часть города (жилая и промышленная), где проживает основная часть населения, находится в пределах т.н. «Уфимского полуострова» (Бельско-Уфимское междуречье). «Уфимский полуостров» от долин рек Белая и Уфа почти повсеместно отделяется крутым уступом высотой 50–100 м. Ширина «полуострова» колеблется от 2–2,5 км в центральной части до 5–7 км в северной и южной частях города, а протяженность его (с севера на юг) составляет около 30 км.

Он сложен пермскими (кунгурскими и уфимскими) терригенными, карбонатными и сульфатными (гипсы) породами, перекрытыми неоген-четвертичными песчано-глинистыми осадками. Первые заключают скопления межпластовых безнапорных или слабонапорных порово-трещинных и трещинно-карстовых вод, а вторые – воды грунтового типа, развитые как в долинах рек (Белая, Уфа, Шугуровка, Сутолока), так и на междуречном пространстве (рис. 1).

Питание всех водоносных горизонтов происходит путем инфильтрации атмосферных осадков. Кроме атмосферных осадков в последние десятилетия значительную роль в пополнении запасов подземных вод, особен-

Р.Ф. Абдрахманов*,

доктор геолого-минералогических наук, профессор, заместитель директора по науке, главный научный сотрудник лаборатории гидрогеологии и геоэкологии, Учреждение Российской академии наук Институт геологии Уфимского научного центра РАН

О.В. Бурячок,

начальник геологического отдела, Проектно-исследовательский институт «Башгипроводхоз»

С.А. Бахтиаров,

старший преподаватель, Башкирский государственный аграрный университет (БГАУ)

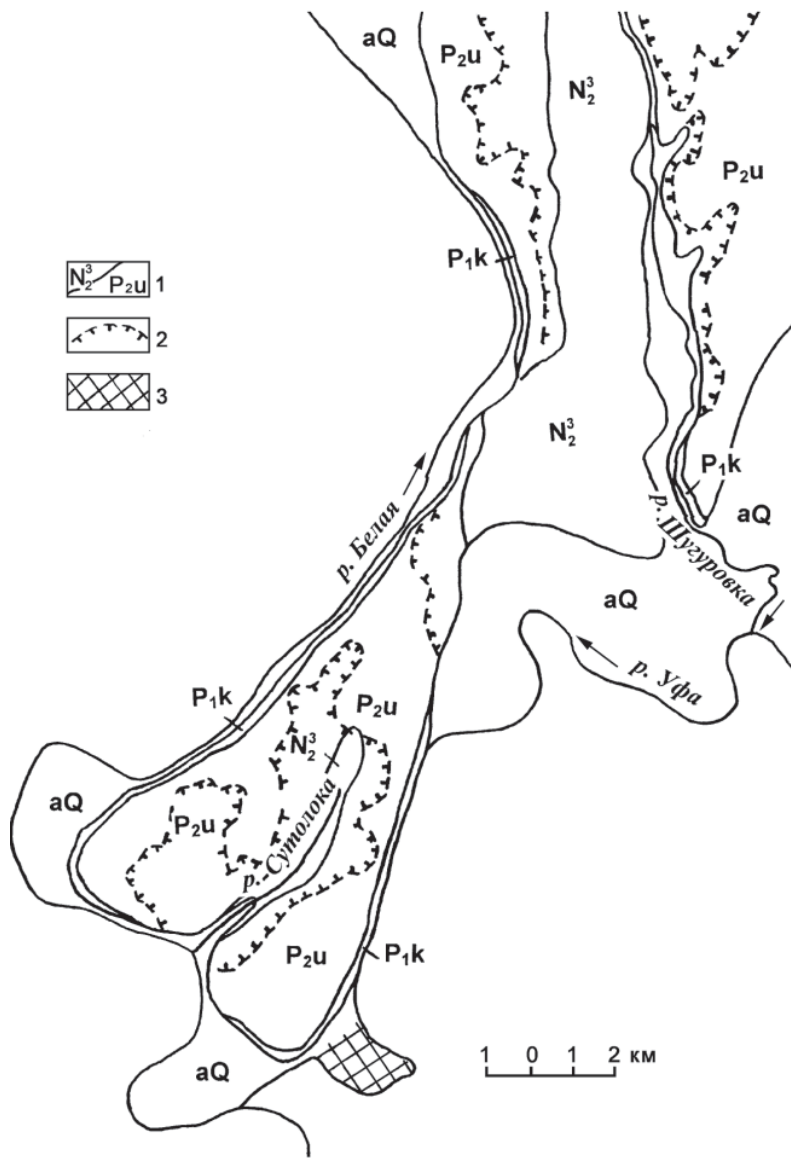


но первого от поверхности неоген-четвертичного водоносного горизонта грунтового типа, стали играть утечки из водопроводной и канализационной сетей, технологических установок, прудов-накопителей, биологических прудов и прочих искусственных емкостей. Доля техногенного источника в пополнении подземных вод составляет 25–30 %, местами достигая 50 % [1]. Именно этот горизонт в силу особенностей своего строения и залегания оказался наиболее подверженным загрязнению различными токсичными компонентами.

Глинистые отложения, являющиеся важным показателем при оценке защищенности подземных вод от загрязнения, здесь маломощны или имеют локальное развитие. Развиты горизонты, пласты, линзы со сложным соотношением уровней подземных вод (рис. 2).

В гидродинамическом отношении здесь наблюдается обратное соотношение уровней вод этажнорасположенных горизонтов с глубиной, что является необходимым условием для возникновения нисходящих межпластовых перетоков. Несмотря на сравнительно невысокие коэффициенты фильтрации глинистых разделяющих слоев ($n \times 10^{-2}$ – $n \times 10^{-3}$ м/сут), водообмен между

* Адрес для корреспонденции: hydro@anrb.ru



← **Рис. 1.** Гидрогеологическая схема «Уфимского полуострова».

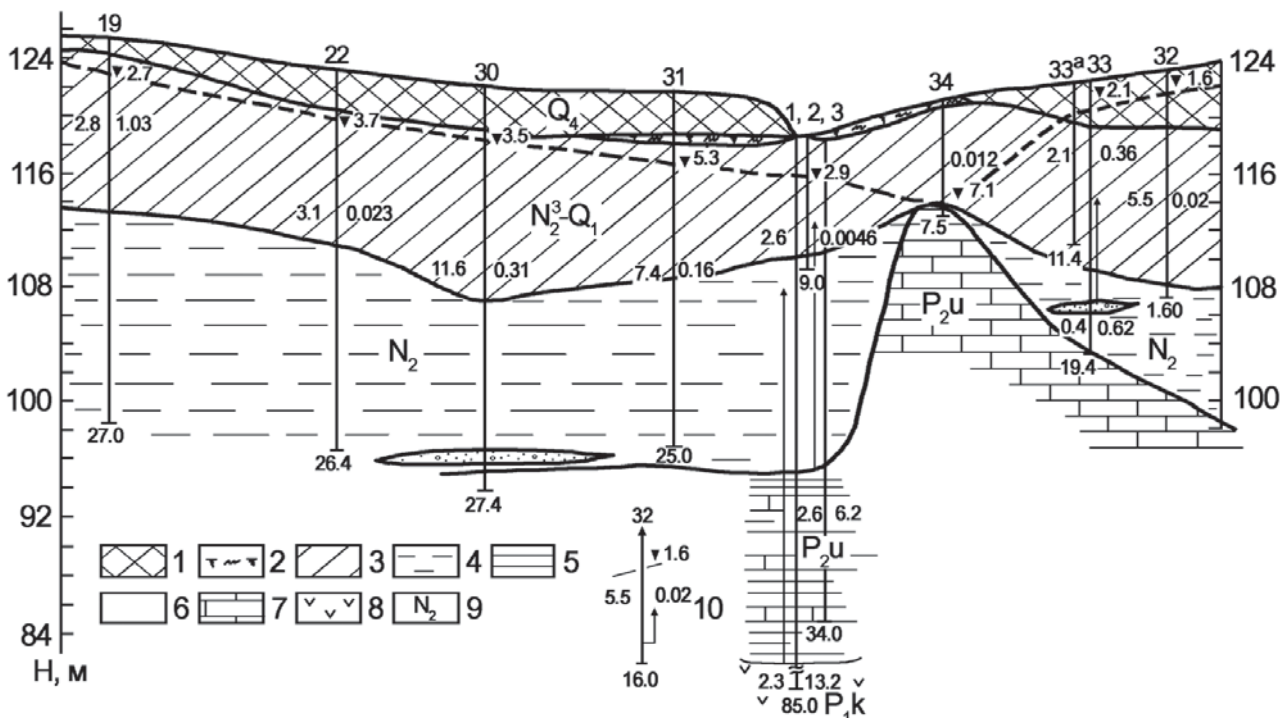
1 – гидростратиграфическая граница; 2 – граница развития грунтовых вод в неоген-четвертичных отложениях; 3 – участок Южного водозабора.

водоносными горизонтами, пластами имеет значительные объемы. Этому способствуют и высокие градиенты фильтрации. Экспериментальным путем установлено, что движение воды через глины начинается при достижении определенной величины градиента. В природных условиях фильтрация через глинистые породы происходит при величине градиентов 0,1-1. Минерализованные воды могут фильтроваться через них и при еще меньших градиентах.

Выполненные расчеты [1] времени проникновения загрязненных вод в этажнорасположенные водоносные горизонты свидетельствуют о том, что в верхнюю из них загрязняющие вещества проникают за время

↓ **Рис. 2.** Гидрогеологический разрез территории «Уфанефтехим» [1].

1 – насыпной слой, 2 – почвенно-растительный слой, 3 – суглинки, глины, 4 – глины плотные, 5 – глины аргиллитоподобные, 6 – песчано-галечниковые отложения, 7 – известняки, 8 – гипсы, 9 – индекс водоносного горизонта, 10 – скважина (вверху – номер по первоисточнику, внизу – глубина скважины, м, штрихи – уровень грунтовых вод, стрелка соответствует напору вод, число слева – минерализация воды, г/л, справа – коэффициент фильтрации пород, м/сут)



менее года. Время проникновения загрязнения в нижележащие (до 40-50 м) водоносные горизонты по мере их углубления увеличивается и составляет ~15 лет. По отдельным гидрогеологическим «окнам» этот процесс длится несколько лет.

Материалы и методы исследования

Для решения сложных задач, касающихся эколого-гидрогеологического состояния территории г. Уфа, был проведен комплекс натуральных и экспериментальных исследований, включающий бурение скважин с отбором проб горных пород и подземных вод с разных горизонтов. Опробовались на территории города также естественные выходы (источники) подземных вод, атмосферные осадки и поверхностные воды. Кроме того, изучался общий ионно-солевой, микрокомпонентный и газовый состав подземных вод, анализировались водорастворимый и поглощенный комплексы почв и горных пород, их минералогический и гранулометрический составы, определялись концентрации диоксинов, фенолов, нефтепродуктов, пестицидов, тяжелых металлов в породах и подземных водах. Концентрации свинца, кадмия, меди определялись методом инверсионной вольтамперометрии на полярографе UVA-3, а кобальта, никеля, цинка, марганца – атомно-адсорбционной спектрофотометрии на приборе «Carl Zeiss Jena» марки AAS-3, ртути – на анализаторе «Юлия-2М» методом атомной адсорбции холодного пара.

Диоксины анализировались на хромато-масс-спектрометрах фирмы Finnigan MAT INCOS 50 (США) с чувствительностью 100 пг по 2,3,7,8 -ТХДД и Auto Spec-Ultima фирмы VG (Англия) чувствительностью 1 пг

Ключевые слова:
геохимия,
урбанизированные
территории,
подземные
и поверхностные
воды,
загрязнение

по 2,3,7,8 – ТХДД. Методика анализа основана на экстракции диоксинов органическими растворителями из проб воды, почвогрунтов, в которые предварительно вводится изотопномеченый стандарт. Далее экстракт очищается от сопутствующих соединений, мешающих определению диоксинов, и анализируется с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии в режиме селективного детектирования ионов с заданными массами [2, 3].

Результаты и их обсуждение

Выполненные на территории города исследования показывают, что химический состав вод в южной (жилой) части города преимущественно гидрокарбонатный и сульфатно-гидрокарбонатно-кальциевый, магниевый-кальциевый, типы их II и IIIa (по классификации Алекина-Посохова [4]), минерализация воды – 0,66-1,31 г/л. В отдельных случаях установлено присутствие NO_3^- (1,1-1,5 г/дм³), при этом минерализация воды достигала 2,9-3,0 г/дм³. Практически во всех источниках, используемых населением города для питьевых целей, определены высокие концентрации фенолов (до 30, а иногда до 50 ПДК), Мп (до 4 ПДК), Нг (до 2 ПДК), диоксинов (0,023-0,143 пг/дм³)¹.

В промышленной (северной) части города (территории «Уфанефтехим», «Уфаоргсинтез», нефтеперерабатывающих заводов, городской свалки и др.) грунтовые воды часто характеризуются хлоридно-сульфатно-гидрокарбонатным, гидрокарбонатно-хлоридным и хлоридным кальциевым, натриево-кальциевым, магниевый-кальциевый составом. Тип воды II (сульфатно-натриевый) переходит в IIIб (хлоркальциевый), одновременно возрастает минерализация подземных вод от 0,4 до 13,6 г/л. В них присутствуют тяжелые металлы, нефтепродукты (40-161 мг/дм³), фенолы (до 0,5, иногда сотни и тысячи мг/дм³), диоксины. На территории свалки содержание тяжелых металлов в воде колеблется (мг/л): меди 0,002-27,9, свинца 0,05-9,4, кадмия 0,0003-1,29, цинка 13,0-63,6, железа 420,8-2540, марганца 7,2-31,6, хрома 0,8-15,3. Суммарное содержание диоксинов в грунтовых водах на свалке от 1,01 до 18,57 нг/л (51-929 ПДК), в том числе 2,3,7,8-ТХДД (полихлорированных дибензо-п-диоксинов) – от 0,25 до 1,45 нг/л. Кроме того, суммарное

¹ Максимально допустимое содержание диоксинов в воде, принятое в России в 1991 г. – 20 пг/л (до 1991 г. – 0,26, а в США – 0,013 пг/дм³ [5])



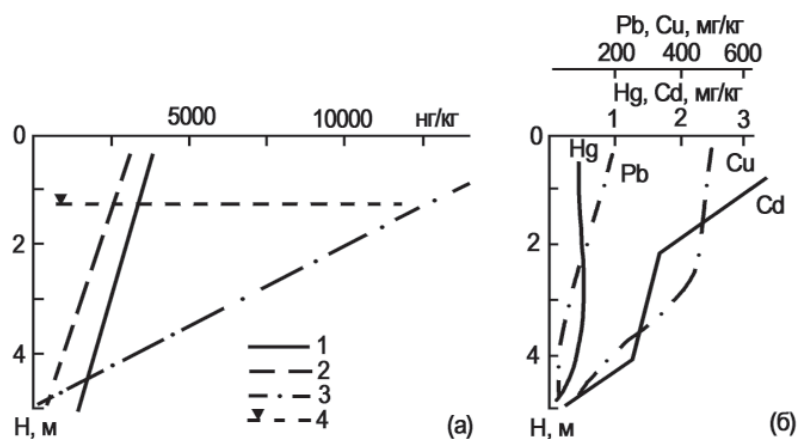


Рис. 3. Изменение концентраций диоксинов (а) и тяжелых металлов (б) в горных породах на территории городской свалки. 1 – суммарное содержание ТХДД; 2 – содержание 2,3,7,8-ТХДД, 3 – суммарное содержание ТХДФ; 4 – уровень грунтовых вод

содержание полихлорированных дибензофуранов (ТХДФ) – от 1,05 до 6,72 нг/л, в том числе токсичных 2,3,7,8-ТХДФ от 0,25 до 0,9 нг/л.

Высокие концентрации диоксинов, фенолов, тяжелых металлов отмечаются и в горных породах, содержащих подземные воды. На территории свалки суммарное содержание ТХДФ на глубине 2 м достигает 12330 нг/кг, а наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД 2530-7540 нг/кг (рис. 3).

На глубине 4 м концентрация 2,3,7,8-ТХДД составляет 500 нг/кг, а суммарное содержание ТХДД – 1510 нг/кг. Концентрация (мг/кг) меди изменяется с глубиной (мг/кг) от 9191-500 (глубина 2-3 м) до 46,0 (5 м) и до 28 (16 м), свинца, соответственно – 296-18,5, кадмия – 27,78-0,6, ртути – 2,8-0,04.

В подземных водах на территории «Уфанефтехим» суммарное содержание ТХДД составляет 300 (рис. 2, скв. 34) – 7500 (скв. 19, 31, 33а) пг/дм³, в том числе 2,3,7,8-ТХДД 300-2060 пг/дм³. Суммарное содержание ТХДФ составляет 250-300 пг/дм³.

В других (нижележащих) водоносных горизонтах отмечены также высокие концентрации нитратов и нефтепродуктов (например, до 300 мг/дм³ нитратов и до 85 мг/дм³ нефтепродуктов в уфимском водоносном горизонте)

Даже воды кунгурских отложений, залегающих на глубине >50 м, содержат в очень высоких концентрациях (мг/дм³) нефтепродукты (26-104), фенолы (0,035-9), Fe (18,8-44,4), Mn (0,67-1,4), Al (0,22-0,93).

В промышленной части города, где нефтеперерабатывающие, нефтехимические, химические и другие промышленные предприятия образуют гигантский источник

загрязнения природной среды, в подземных водах, как указывалось, обнаруживаются anomalно высокие концентрации многих химических соединений (органических и неорганических). Исследования показывают, что наиболее интенсивному воздействию геологическая среда подвергнута с поверхности до глубины 15–20 м. Диоксины и тяжелые металлы в почвогрунтах на территории промышленных предприятий концентрируются в приповерхностной зоне (до 5–7 м). В интервале глубин от 5–7 до 20 м содержание их значительно уменьшается. Жидкие органические загрязнители и водорастворимые соли проникают практически на всю зону активной циркуляции.

На территории «Уфанефтехим», сложенной глинистыми плиоценовыми породами (рис. 1, 2), на глубинах до 20 м установлено присутствие как в подземных водах, так и в породах фенолов, пестицидов (2,4-Д, 2,6-Д, 2,4-6Т и др.). Содержание фенолов (мг/л) в воде колеблется от 0,4 до 2575 (в породах от 0,26 до 500), 2,4 Д – от 0,21 до 425 (в породах 0,03-584), 2,6 Д – от 0,04 до 100 (в породах 0,001-320), 2,4 6Т – от 0,004 до 230 (в породах 0,005-200). В скважине глубиной 75 м, пробуренной на территории «Уфаоргсинтез» и вскрывшей породы четвертичного, неогенового, уфимского и кунгурского возраста, отмечено присутствие фенолов во всех интервалах. Причем с глубиной содержание их увеличивается в интервале 59-75 м и достигает 9 мг/л.

Фенолы, удельная масса которых 1,071-1,453 г/дм³, при длительном поступлении путем свободной конвекции способны глубоко проникать в горные породы, что подтверждается натурными наблюдениями (присутствием их в подземных водах на глубине до 75 м). Они растворимы и в воде, и в органических растворителях.



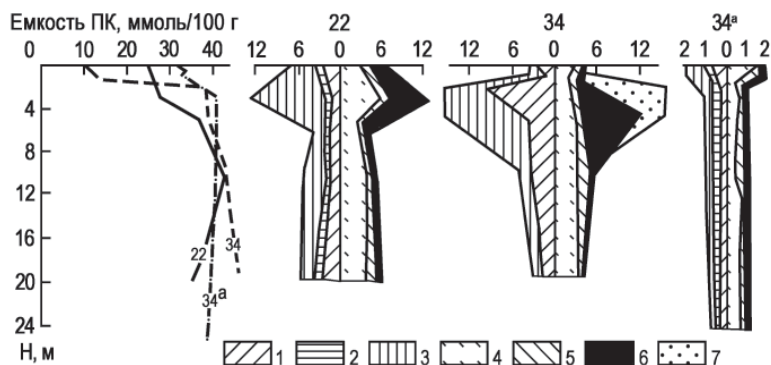


Рис. 4. Изменение емкости поглощенного комплекса и состава поровых растворов глинистых пород на территории «Уфанефтехим» (рис. 2, скв. 22, 34) и за его пределами.

1-7 – ионы: 1 – кальциевый, 2 – магниевый, 3 – натриевый и калиевый, 4 – гидрокарбонатный, 5 – сульфатный, 6 – хлоридный, 7 – нитратный.

Неоген-четвертичные глинистые породы, развитые в промышленной зоне, обладают, в целом, высокими сорбционными свойствами. Емкость поглощенного комплекса (ПК) составляет 43,2-46,1 ммоль /100 г (рис. 4). В нем доминируют двухвалентные катионы (до 97,5-98,6 %): кальций 83,2-87,8 % и магний – 10,3-14,1 %. Глинистые минералы представлены группой монтмориллонита (80-85 %), содержание гидрослюды не превышает 10-15 %, а каолинита 3-5 % [6].

Воздействие стоков химических и других предприятий, как уже отмечалось, особенно интенсивно проявляется до глубины 10-20 м. В стоках этих предприятий обычно присутствуют поглощаемые и непоглощаемые вещества, а также лиганды (адденды), которые с катионами раствора образуют комплексные соединения, снижающие адсорбцию катионов и емкость ПК до 24,9-11,65 ммоль/100 г. При этом содержание кальция в ПК падает до 43,3 % и резко возрастает концентрация натрия (до 47,1 %). Калий в ПК пород присутствует в небольших количествах – 0,9-2,3 %.

На территории свалки и нефтехимических предприятий происходят резкие изменения и в составе водорастворимых солей глинистых отложений. Если за пределами этих предприятий водные вытяжки из пород имеют минерализацию всего 76,6-105,6 мг/100 г, то на их территории концентрация растворов достигает 936-1222 мг/100 г. Среди анионов преобладают хлоридный (23,5-41,1 %) и нитратный (22,9-59,5 %) ионы (рис. 4). Доля гидрокарбонат-иона падает до 12,9 %. Среди катионов доминирует ион натрия (39,1-74,4 %). При этом содержание кальция снижается до 23,1-12,4 % против 80,2-56,7 %. Концентрация магния

невысокая (3,1-10,4 %, иногда до 19,3 %), а калия в пределах 0,7-10,1 %. С глубины 8-10 м минерализация водных вытяжек снижается до 200-307 мг-экв/100 г. Здесь же максимальны показатели ПК (46,4-53,9 ммоль/100 г).

Тяжелые металлы активно сорбируются на поверхности глинистых частиц, входят в состав кристаллических решеток и дают собственные минералы в результате изоморфного замещения. На характер распределения по глубине тяжелых металлов влияют емкость ПК, наличие геохимического барьера, состав пород, содержание органических веществ и пр. Накопившиеся в почвогрунтах тяжелые металлы медленно удаляются при выщелачивании. Период полуудаления составляет для цинка 70-150, кадмия 13-110, меди 310-1500, свинца 740-5900 лет [7, 8]. Процесс самоочищения пород практически приближается к бесконечности.

Геохимическая судьба диоксинов в геологической среде слабо изучена. Известно [5, 9], что диоксины весьма стойкие соединения. Они слабо растворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях, образуются как побочные продукты при некоторых химических процессах. В геологической среде г. Уфа появление диоксинов, связано, главным образом, с крупнейшим в России и в мире производством хлорсодержащих гербицидов 2,4,5-Т и 2,4-Д в «Уфанефтехим». Диоксины сильно абсорбируются почвогрунтами, где они благодаря их химической стабильности к биоразложению могут сохраняться в течение многих лет. Период полураспада в почве наиболее токсичных 2,3,7,8-ТХДД составляет 10-20 лет, причем он считается сильно заниженным [5].

Миграционные возможности диоксинов в подземной гидросфере не изучены. В ряде работ [5, 9] предполагалась возможность проникновения их в почвенный слой на незначительную глубину. В целом считалось, что диоксины накапливаются только в гумусовом горизонте (до глубины 20-30 см). Данные для г. Уфа, полученные в ходе исследований по программе «Диоксины» [2] позволяют судить о том, что диоксины вместе с другими органическими соединениями проникают в подземные воды на значительную глубину. По неполным пока данным на территории «Уфанефтехим» в высоких концентрациях они обнаруживаются на глубинах до 10-15 м, а на территории городской свалки до 20 м. [1]

Параметры миграции диоксинов и тяжелых металлов в подземной гидросфере, по-видимому, близки. Это подтверждается сравнени-

ем глубины проникновения диоксинов и тяжелых металлов в глинистые породы на территории городской свалки. Как видно из рис. 3, характер миграции и глубина проникновения этих веществ совпадают. Миграция происходит в водонасыщенной среде (рН-6,73-6,83).

Заключение

В заключение важно подчеркнуть длительный период нахождения загрязняющих веществ в водоносных горизонтах. По данным натурных наблюдений и расчетам [1] он достигает многих десятков и сотен лет. Это связано с тем, что для полного вывода загрязненных вод из горизонта требуется несколько циклов полного водообмена. А продолжительность только одного цикла в зоне активной циркуляции Предуралья изменится от 10-20 лет для интенсивно трещиноватых и закарстованных пород до 100 лет для глинистых терригенных пород. Таким образом, процессы самоочищения водоносных горизонтов и восстановление природных условий даже после ликвидации источника загрязнения продолжаются в течение десятков и даже сотен лет, т.е. превышают время жизни одного поколения.

Литература

1. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. Уфа: Информреклама, 2005. 344 с.
2. Диоксины: Экологические проблемы и методы анализа. ИППЭиП Уфа, 1995. 360 с.
3. Майстренко В.Н. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. М: Химия, 1996. 319 с.
4. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 442 с.
5. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность; ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
6. Попов В.Г. Обменно-адсорбционные процессы в подземной гидросфере / В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов, И.И. Тугуши . БНЦ УрО РАН. Уфа, 1992. 156 с.
7. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. М.: Мир, 1989. 439 с.
8. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко, В.М. Швец М.: Наука, 2004. 677 с.
9. Диоксины в окружающей среде. Научный доклад по загрязнению № 27. Лондон: Ее Величества правительственное издательство, 1990. 130 с.



R.F. Abdrakhmanov, O.V. Buryachok, S.A. Bahtiarov

GEOCHEMISTRY OF GROUND WATER IN URBAN AREAS

Geological environment within urban areas is a complex constantly changing natural and man-made system. There is an intense transformation of water chemical. On the basis of field and experimental

studies, features of groundwater formation have been clarified. The supertoxicants accumulation in ground waters of urban areas on the example of Ufa has been investigated.

Key words: geochemistry, urban area, groundwater and surface water pollution