Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XXX, 1980 г.

УДК 551.491.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООЧИЩЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА УЧАСТКЕ ХВОСТОХРАНИЛИЩ КОМБИНАТА "ФОСФОРИТ"

А.И.КОРОТКОВ, Н.С.ПЕТРОВ,
В.Н.ШЕМЯКИН

Изучение процессов самоочищения природных вод при исследовании поверхностных водотоков и водоемов имеет свои методики и традиции. Для подземных вод это направление относительно новое и перспективное. Новые материалы, полученные в процессе исследований на хвостохранилищах комбината "Фосфорит", позволили наметить некоторые задачи, связанные с развитием этого важного направления гидрогеохимической науки.

Хвостохранилища располагаются на левом берегу р.Луги в 150-500 м от реки. Гидрогеологические условия участка просты. На региональном водоупоре (синих глинах лонтоваской свиты нижнего кембрия мощностью более 100 м) залегают валунные глины и суглинки мощностью 3-5 м (морена валдайского оледенения), перекрытые озерно-ледниковыми отложениями мощностью 6-15 м, в которых формируется горизонт грунтовых вод. Строение водоносного горизонта неоднородно: снизу залегают ленточные глины, характеризующиеся хорошо выраженной фильтрационной анизотропией, обусловленной горизонтальной тонкой слоистостью и присутствием песчано-пылеватых прослоев и примазок толщиной 1-2 мм, редко до 1 см. Горизонтальная составляющая коэффициента фильтрации 0,002 м/сут, вертикальная - $n \cdot 10^{-5}$ м/сут. Выше залегают суглинки и супеси мощностью 1-3 м с коэффициентом фильтрации 0,05-0,16 м/сут. На поверхности озерно-ледниковые отложения представлены тонко- и мелкозернистыми песками мощностью 0,8-1,5 м. Коэффициент фильтрации песков 0,6-0,8 м/сут. Большую часть года уровень грунтовых вод располагается в верхней части толщи суглинков. В периоды весенних паводков и интенсивных осадков уровень грунтовых вод поднимается на 1-1,5 м и зеркало грунточых вод оказывается в нижней части песков.

Основная опасность загрязнения подземных вод связана с оконтуривающими хвостохранилище дренажными канавами. В процессе фильтрации воды из прудков в дренажные канавы (через намывные пески) вода хотя и самоочищается по фосфатам, фторидам и органическому веществу, но явно недостаточно (табл.1).

Таблица

Сравнительная характеристика химического состава воды хвостохранилища и дренажных вод

Объект наблюдения	Концентрация, мг/л									pH	Минерализация
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	Cl^{-}	SO_4^{2-}	$HCO_3^{-}+CO_3^{2-}$	F^{-}	P	Органические соединения		
Хвостохранилище № 2	27	9,6	923	337	57	2008	6,1	3,0	814	8,9	3200
Дренажные канавы	23		326	293	37	1726	3,2	1,1	397	8,0	2900

Изменения же химического состава воды при фильтрации через озерно-ледниковые песчано-глинистые отложения значительны и требуют специального рассмотрения (табл.2).

Таблица 2

Изменение химического состава воды водоносного комплекса озерно-ледниковых отложений (июль 1977 г.)

Номер скважины	Интервал по вертикали, м	Расстояние от дренажной канавы, м	Концентрация, мг/л									pH	Минерализация, г/л
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-} CO_3^{2-}	F^{-}	P	Органические соединения		
2	1-3	20	10,4	54,8	64,2	125	25,0	518	1,1	0,38	61	7,4	0,83
	3-12	20	15,8	12,3	55,9	55,2	6,0	231	1,1	0,08	17	3,7	0,40
5	1-3	80	45,3	20,5		20,9	10,0	146	0,5	0,19	20	6,9	0,25
4	3-6	80	49,7	30,2	15,0	19,1	4,0	305	0,8	0,08	25	7,8	0,45

До начала строительства сооружений химический состав подземных вод участка был обычным для озерно-ледниковых отложений северо-западных районов РСФСР. В водоносном горизонте четвертичных отложений были распространены гидрокарбонатные кальциевые воды минерализацией 0,3-0,6 г/л. Содержание компонентов, мг/л: гидрокарбонат-ион 0,2-0,4; хлор 0,01-0,04; сульфаты 0,005-0,02; кальций 0,03-0,05; магний 0,01-0,03; натрий, аммоний 0,1-5; нитраты 0,5; фосфаты 0,1-0,5, фтор 0,1-0,9; органические вещества 1-5.

После ввода в эксплуатацию хвостохранилищ естественный гидрохимический режим был нарушен. Химический состав воды прудков хвостохранилищ формируется в результате обогащения используемых для флотации пресных вод гидрокарбонатного кальциевого состава химическими неорганическими и органическими реагентами и продуктами переработки фосфоритовой руды. Вода эксплуатируемого хвостохранилища № 2 имеет хлоридно-гидрокарбонатный на-

триевый состав с минерализацией 3-3,3 г/л. Хорошо выраженный содовый тип воды обуславливает щелочную реакцию, характеризуемую pH = 8,4÷9,0. Обращает на себя внимание резкое повышение концентраций основных химических компонентов: гидрокарбонат-иона до 1,7-2,1 г/л, хлора до 0,3 г/л, натрия до 0,8-0,9 г/л, а также некоторое повышение концентрации сульфат-иона до 0,04-0,07 г/л.

Уже по составу главных компонентов такая вода не пригодна для использования, однако главную опасность представляют содержащиеся в ней органические вещества (нефтепродукты, талловые мыла), фосфаты и фториды. Содержание органических веществ в воде пруда хвостохранилища № 2 характеризуется величиной ХПК около 1 г O_2/л, что соответствует примерно 0,75 г/л органических веществ в пересчете на органический углерод. Таким образом, общее количество растворенных в воде пруда веществ с учетом органической составляющей достигает 3,7-4,0 г/л. Содержание фторидов в ней 3-8 мг/л, фосфатов 3-9 мг/л, что на один-два порядка превышает допустимые нормы. Вода хвостохранилища № 1, эксплуатация которого была прекращена в 1970 г., по химическому составу представляет собой приблизительно шестикратно разбавленную атмосферными осадками воду хвостохранилища № 2.

В скважинах 1 и 2, расположенных в 20 м от дренажной канавы, наблюдается резкая дифференциация воды по химическому составу. В верхнем горизонте (озерно-ледниковые супеси и суглинки) загрязнение улавливается по всем показателям, хотя самоочищение явно уже имеет место. Допустим, что химический состав воды в скважине 2 сформировался в результате смешения дренажных и незагрязненных вод. Тогда доля дренажных вод, подсчитанная по хлор-иону,

$$V_з = (Cl_с - Cl_ч)/(Cl_з - Cl_ч),$$

где $V_з$ – доля загрязненных вод; $Cl_с$, $Cl_ч$ и $Cl_з$ – соответственно содержание хлор-иона в смешанной воде (скважина 2), в чистой воде и в загрязняющей воде, $Cl_ч$ = 18 мг/л; $Cl_з$ = 293 мг/л.

Следовательно, $V_з$ = (125-18)/(293-18) ≃ 40 %. Принимая это значение, подсчитаем гипотетический состав (*Б*) смешанной воды и, сравнивая его с составом воды скважины 2 (*А*), наметим возможные физико-химические процессы, протекающие в водоносном горизонте супесей и суглинков. Концентрация каждого из компонентов в смешанной воде $C_с = V_с(C_з - C_ч) + C_ч$ (здесь индексы сохраняют свои значения).

Поскольку содержание щелочно-земельных металлов в загрязняющей воде меньше, чем в грунтовых водах, расчет для них не имеет смысла. По остальным компонентам получены следующие результаты:

Концентрация компонента, мг/л	*А*	*Б*	*А/Б*
Ca^{2+}	10,4		
Mg^{2+}	54,8		
$Na^{+} + K^{+}$	34,2	352	0,18
Cl^{-}	125	125	1,0

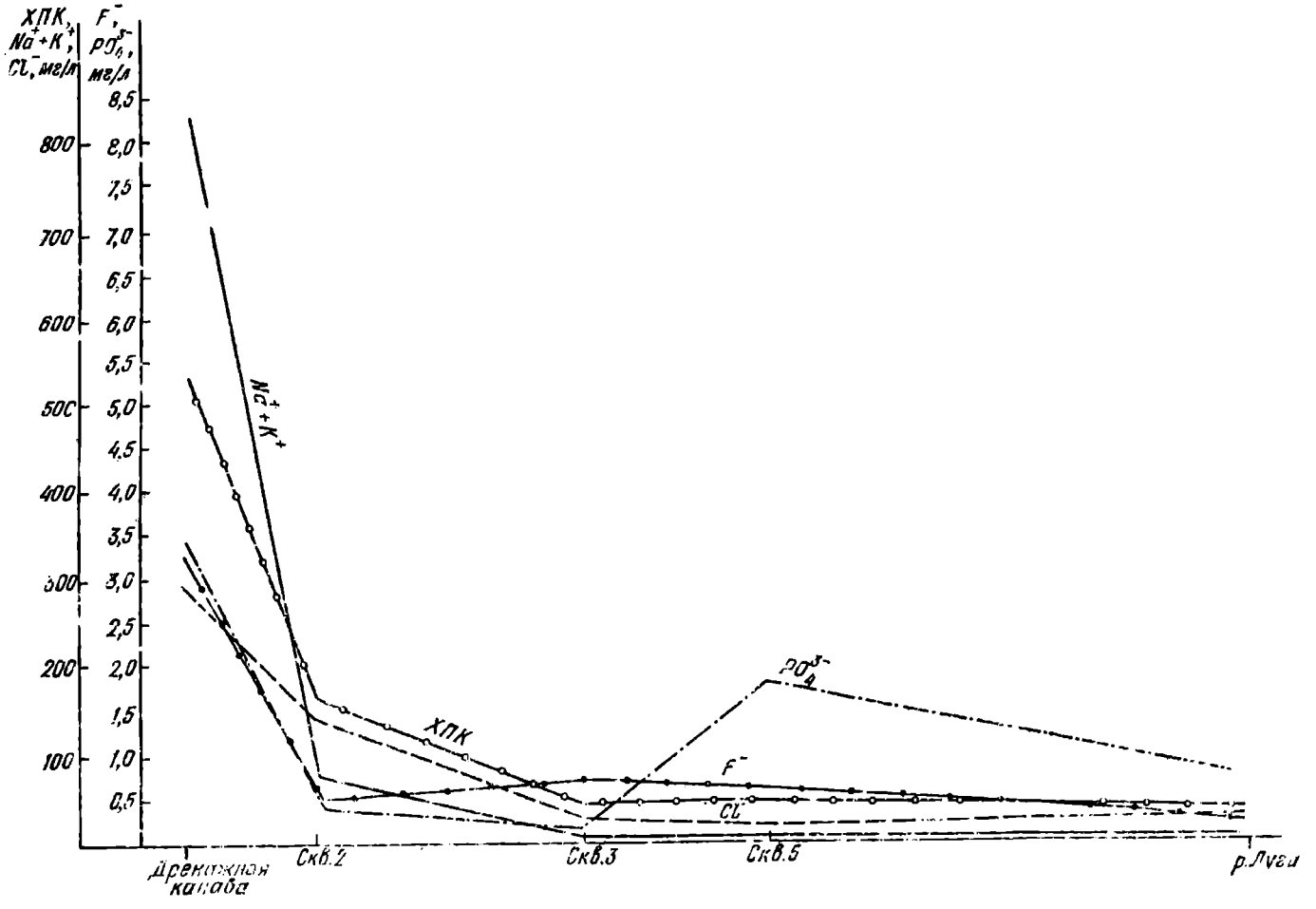


Рис. 1. в горизонте ерно-ледниковых супесей и суглинков (ик 197

SO_4^{2-}	25	20	1,25
$HCO_3+CO_3^{2-}$	5.8	885	0,58
F^-	1,1	1,5	0,73
P	0,38	0,61	0,63
Органические соединения	61	159	0,33
pH	7,4	8	

Концентрации всех загрязняющих веществ, в первую очередь натрия, вступающего в катионный обмен с кальцием и магнием, а также органических веществ, видимо сорбируемых, оказались меньшими, чем гипотетические. Таким образом, в верхнем водоносном горизонте происходит не только разбавление загрязненных вод грунтовыми, но и довольно интенсивные процессы самоочищения воды.

В горизонте ленточных глин (скважины 1 и 4), коэффициент фильтрации которого на два порядка ниже, загрязнение почти не проявляется. Если отнести на его счет несколько повышенную концентрацию хлора (55,9 мг/л), то доля загрязняющей воды можно оценить в 13 %; содержание токсичных загрязняющих компонентов близко здесь к обычным для грунтовых вод участка. Обращает на себя внимание высокое значение pH в водах толщи ленточных глин – результат обменно-адсорбционных процессов, протекающих в условиях слабого водообмена. В скважинах 4 и 5, пробуренных в том же створе на расстоянии 80 м от дренажной канавы и 60 м от р.Луги, химический состав воды в обоих горизонтах выравнивается. Однако и здесь разница в величинах pH значительна.

Изменение химического состава воды в горизонте озерно-ледниковых супесей и суглинков по направлению от хвостохранилища к р.Луге прослежено по нескольким створам (рис.I, табл.3). В скважинах, пробуренных на расстоянии 20–30 м от дренажных сооружений, загрязнение явно ощущается, а на расстоянии 50–60 м полностью исчезает, и химический состав воды по всем профилям становится близким к естественному составу воды в р.Луге.

Таблица 3

Изменение химического состава воды горизонта озерно-ледниковых супесей и суглинков по направлению от хвостохранилища к р.Луге (июль 1977 г.)

Наблюдаемый объект	Расстояние до загрязнителя, м	Концентрация, г/л									pH	Минерализация, г/л
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^++K^+	Cl^-	S_{-4}^{2-}	HCO_3^- CO_3^{2-}	F^-	P	$C_{орг}$		
Дренажная канава	0	23	16	826	293	37	1726	3,2	3,4	397	8,0	2,9
Скважина 1	20	15,8	12,3	55,9	55,7	6,0	231	1,1	0,26	17	8,7	0,4
3	30	54,3	24,6	3,7	33,0	16,0	226	0,8	0,5	21	7,68	0,4
5	80	45,3	20,5	Нет	20,3	10	146	0,3	0,6	25	6,9	0,2
Р.Луга	160	51,9	20,7	2,5	24,5	15	189	0,3	0,8	25	8,20	0,3

Одной из причин выравнивания химического состава грунтовых вод и р.Луги является, видимо, ежегодный паводковый подпор водоносного горизонта и проникновение в него вод берегового регулирования.

Годовой цикл режимных гидрохимических наблюдений свидетельствует о том, что сезонные изменения химического состава подземных вод весьма незначительны и не закономерны и отражаются, главным образом, на концентрациях гидрокарбонатных солей, чутко реагирующих на газовый режим почвенного покрова и зоны аэрации.

Характер распределения основных загрязняющих компонентов свидетельствует о наличии интенсивных механизмов самоочищения, сопровождающих фильтрацию загрязненных вод через комплекс озерно-ледниковых отложений. Наблюдаемая гидрохимическая обстановка не может быть объяснена только процессами разбавления загрязненных вод. Учитывая глинистый характер геологического разреза участка, вполне резонно предположить, что наиболее эффективным механизмом самоочищения подземных вод, в частности, по отношению к органическим веществам (талловым мылам) и фосфатам, являются сорбционные процессы.

Сорбционные процессы характеризуются сорбционной емкостью породы N, представляющей собой предельное количество сорбируемого компонента в единице объема породы при определенной его концентрации в воде [4]. Для сравнительно небольших концентраций вещества в воде, характерных для рассматриваемого участка, и при сравнительно быстром протекании процесса можно пользоваться изотермой Генри, согласно которой сорбционная емкость породы пропорциональна концентрации вещества в воде C и эти две величины связываются между собой коэффициентом распределения $\beta = C/N$. Для хорошо сорбируемых компонентов β изменяется от десятых до тысячных долей единицы, для слабосорбируемых от единиц до нескольких десятков [3].

Уменьшение скорости продвижения фронта загрязнения в потоке подземных вод, связанное с сорбцией, учитывается формальным увеличением расчетного значения активной пористости n

$$n_э = n + 1/\beta$$

где $n_э$ – эффективная пористость.

Для оценки сорбционной способности пород, слагающих разрез участка, была поставлена серия экспериментов по изучению сорбционной способности озерно-ледниковых песков, суглинков и ленточных глин (табл.4).

Опыты проведены по так называемой "статической" схеме, методика которой подробно изложена в работе А.Е.Орадовской [2]. В качестве сорбентов использовались растворы талловых мыл и фосфатов, начальные концентрации которых составляли соответственно 0,125; 0,25; 0,5 г/л и 10, 50 и 100 мг/л.

Результаты лабораторных опытов (табл.5) свидетельствуют, что породы, слагающие геологический разрез участка, обладают большой сорбционной способностью по отношению к талловым мылам и фосфатам. Сорбционные процессы, по сравнению с другими возможными механизмами самоочищения подземных вод от этих компонентов, играют доминирующую роль. Так, опыты

Таблица 4

Показатели гранулометрического состава и физических свойств исследуемых на сорбцию пород

Литологическая разность	Содержание фракций (мм), %							Естественная влажность, %	Плотность породы, т/м³
	3,0	3-0,5	0,5-0,25	0,1-0,25	0,05	0,05-0,002	0,002		
Озерно-ледниковые									
пески	0,2-0,4	1,8-7,0	5,5-81	15,5-25,0	1,0-1,5				
суглинки					19	68	13	27	1,97
Слой ленточных глин									
верхний					5	54	41	43	1,78
средний					5	31	64	50	1,72
нижний					10	57	33	36	1,76

Таблица 5

Значения коэффициента распределения β в экспериментах по сорбции талловых мыл и фосфатов

Литологическая разность	Исходная концентрация сорбента C_0, мг/л					
	Талловое мыло			Фосфат		
	500	250	125	100	50	10
Озерно-ледниковые						
пески	0,20	0,21	0,23			
суглинки	0,050	0,062	0,070	0,070	0,065	0,080
Слой ленточных глин						
верхний	0,029	0,030	0,030			
средний	0,014	0,01	0,020	0,010	0,010	0,015
нижний	0,033	0,030	0,033			

с талловыми мылами показали, что наибольшей сорбционной способностью обладают ленточные глины, характеризующиеся повышенным содержанием глинистых фракций по сравнению с другими, исследуемыми на сорбцию, породами. Коэффициент распределения для ленточных глин $\beta = 0,014 \div 0,032$. Заметна неоднозначность значений β для среднего слоя толщи ленточных глин по сравнению с верхним и нижним слоями, что согласуется со степенью глинистости этих слоев (см. табл. 4). Для озерно-ледниковых суглинков по сравнению с ленточными глинами коэффициенты распределения растут (сорбция уменьшается), однако степень сорбируемости талловых мыл остается значительной ($\beta = 0,050 \div 0,070$). И, наконец, судя по значениям $\beta = 0,20 \div 0,30$,

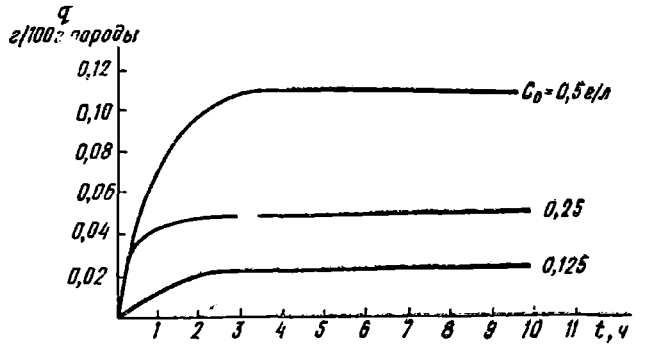


Рис.2. Кинетика сорбции таллового мыла на озерно-ледниковых суглинках
q - масса сорбированного вещества

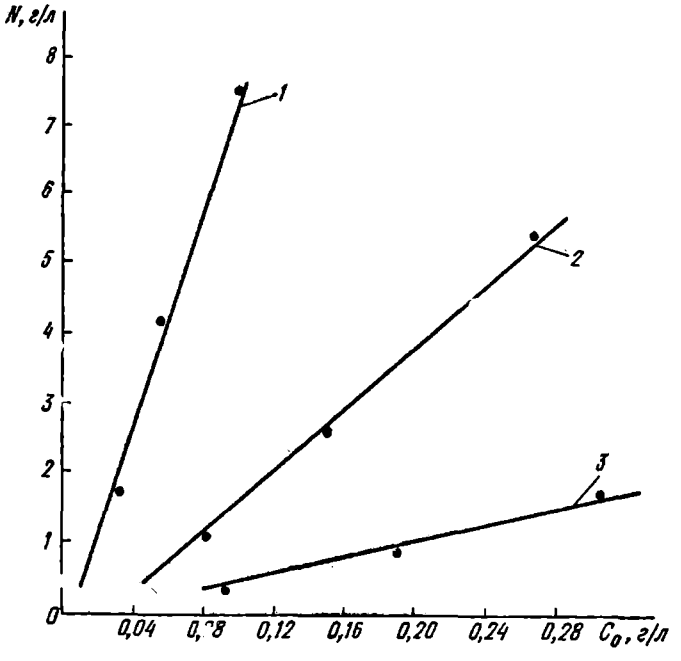


Рис.3. Изотермы сорбции таллового мыла озерно-ледниковыми породами
1 - ленточные глины; 2 и 3 - озерно-ледниковые суглинки и пески соответственно

наименьшей сорбционной способностью обладают пески, что и является причиной относительно небольших изменений химического состава воды при фильтрации из прудков в дренажные канавы (см.табл.I).

Исследование сорбируемости фосфатов проведено на образцах озерно-ледниковых суглинков и среднего слоя толщи ленточных глин. Результаты экспериментов свидетельствуют о весьма значительной сорбции фосфатов этими литологическими разностями (β = = 0,010-0,070).

Результаты экспериментов показывают прямую зависимость между удельной поверхностью породы и степенью сорбируемости этими породами того или иного компонента.

В отношении кинетики сорбции (рис.2) отметим следующее. Сорбционное равновесие для суглинков и ленточных глин достигается в течение 4-5 ч, для песков в 6-7 ч. Данные экспериментов показывают, что скорость сорбции связана с величиной начальной концентрации C_0. По данным изменения сорбционной емкости породы от равновесной концентрации таллового мыла эти параметры связаны между собой линейной изотермой Генри (рис.3).

Представляет интерес сравнение химического состава подземных вод, откачиваемых из скважин, и поровых вод, отжатых из образцов глинистых пород (табл.6). Отжим вод проводился при давлении 0,3 МПа. В суглинках и ленточ-

Таблица

Химический состав поровых и гравитационных вод, мг/л

Воды	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-} CO_3^{2-}	$C_{орг}$	pH
			В скважине 10					
Поровые, отжатые из ленточных глин с глубины (м)								
3,0–3,5	51	39	5	49	10	274		7,89
4,0–4,5	57	75	114	198	20	488		8,26
5,0–5,7	102	75	73	182	40	610		8,45
Откаченная из скважины	72	42	14	35	31	311		7,42
			В скважине 14					
Поровые, отжатые с глубины (м)								
из суглинков								
2,0–2,5	27	27	115	198	40	336		6,0
2,5–3,0	27	27	16	49	18	183		8,51
из ленточных глин								
3,0–5,0	71	43	3	32	60	305		8,7
5,0–7,0		39	73	49	50	458		8,-
Откаченная из скважины	54	22	24	35	29	244	31,6	6,81
			В скважине 15					
Поровые, отжатые с глубины (м)								
из суглинков								
2,5-3,0	46	30	Нет	66	12	152	9,0	7,34
3,5-5,0	79	50	Нет	25	100	3066	28,8	7,64
из ленточных глин								
5,0–7;0	68	40		41	100	351	26,0	7,72
Откаченная из скважины	100	42	3	35	27	453	28,4	6,89

ных глинах наблюдается некоторое расслоение поровых вод по химическому составу. При этом общей закономерности изменения химического состава поровых вод по вертикали не усматривается. Причиной колебаний химического состава поровых вод является фильтрационная анизотропия ленточных глин и суглинков и отсутствие установившегося физико-химического равновесия в приповерхностной зоне системы вода – порода. Степень взаимосвязи с р.Лугой во время паводков и промытости отдельных горизонтальных прослоев оказывается разной. Характерно, что концентрации отдельных ионов в воде, откаченной из скважины, в большинстве случаев не выше максимальной и не ниже минимальной концентрации данного иона в поровых водах, отжатых из глинистых пород той же скважины, т.е. состав поровых вод в какой-то степени усредняется, что вполне соответствует известным данным по отжатию

поровых в[illegible] при малых нагрузках [I]. Приведенные данные показывают перспективность исследования поровых вод при исследовании процесса распространения загрязнений в глинистых породах и самоочищения подземных вод.

Выводы

Фильтрационная неоднородность водовмещающих отложений предопределяет вертикальную неоднородность химического состава грунтовых вод и степени их загрязнения.

2. Проведенные исследования показали высокую степень самоочищения подземных вод в условиях фильтрации через толщу озерно-ледниковых песчано-глинистых отложений.

3. Главным механизмом самоочищения является физическая сорбция талловых мыл и фосфатов и разбавление инфильтрационными водами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крюков П.А. Горные, почвенные [illegible] иловые растворы. Новосибирск, Недра, 197[illegible], 220 с.

2. Орадовская А.Е. Определение сорбционной способности грунтов в целях прогноза распространения промстоков в подземных водах. – В кн.: Гидрогеологические вопросы подземного захоронения промышленных сточных вод. М., изд. ВСЕГИНГЕО, 69, 60-173.

3. Формирование и [illegible] лов рассеяния [illegible] ва в подземных [illegible] дах / Грабовников В.А., Рубейкин В.З., Са[illegible] Самсонов Б.Г. М., Недра, 1977. 136 с.

4. Ше[illegible] атов В.М. Ди[illegible] . вод. [illegible] МГУ, 1973. 327 с.