

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Всероссийский научно-исследовательский институт
гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО)

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
по геохимическому изучению загрязнения
подземных вод

Москва - 1991

УДК 556.388;556.314 (083.132)

Методические рекомендации по геохимическому изучению загрязнения подземных вод. Составители: С.Р.Крайнов, В.П.Закутин, В.Н.Кладовщиков, С.Г.Мелькановицкая. – М., ВСЕГИНГЕО, 1990. – 106 с.

Изложены методические вопросы геохимических исследований при изучении загрязнения подземных вод. Приведены новая геохимическая типизация загрязняющих веществ, принципы изучения поведения нормируемых веществ в подземных водах, дана классификация веществ по характеру их геохимических взаимодействий с веществом подземных вод и пород. Рассмотрены общие и специальные гидрогеохимические показатели при изучении загрязнения. Выделены стадии гидрогеохимических исследований и содержание работ по ним. Приведены рациональные методы гидрогеохимического опробования.

Рекомендации предназначены для производственных и научно-исследовательских организаций системы Мингео СССР.

Табл. 9, рис. 10, список использ. источ. 33 назв.

Составители: д-р геол.-мин. наук С.Р.Крайнов, канд. геол.-мин. наук В.П.Закутин, канд. геол.-мин. наук В.Н.Кладовщиков, канд. хим. наук С.Г.Мелькановицкая

Научный редактор – канд. геол.-мин. наук М.С.Галицын.

Одобрены Отделом геозкологии и гидрогеологии Мингео СССР
29 июня 1990 г.

Редактор В.И.Кузнецова

Корректор О.М.Баркова

Подписано в печать 23.10.91 г. Заказ 173 Тираж 700 экз.
Формат 60х90¹/16. Уч.-изд.л. 6,5. Печ.л. 6,6., Цена 3 р.

Ротапринт ВСЕГИНГЕО

Московская обл. Ногинский р-н, пос.Зеленый



Всесоюзный научно-исследовательский институт гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО), 1991 г.

- 3 -

СОДЕРЖАНИЕ

	с.
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	9
1.1. Геохимическая характеристика загрязняющих веществ подземных вод	9
1.2. Общие вопросы геохимии загрязненных подземных вод	16
1.2.1. Геохимические системы и компоненты, управляющие формированием химического состава вод	16
1.2.2. Управляемые геохимические системы и компоненты	27
1.3. Геохимические типы загрязненных подземных вод	35
1.4. Способность загрязненных подземных вод к самоочищению вследствие осаждения нормируемых элементов на геохимических барьерах	41
2. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД	45
3. СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ...	49
3.1. Стадийность работ	49
3.2. Предварительная стадия исследований	53
3.3. Основная стадия исследований	57
3.3.1. Выбор водопунктов для опробования	58
3.3.2. Работа на водопункте	60
3.3.3. Изучение качества воды по площади	62
3.3.4. Изучение качества воды по мощности	63
3.3.5. Изучение изменений химического состава во времени	65

- 4 -

3.3.6. Изучение смежных водоносных горизонтов и других геологических объектов	68
3.3.7. Изучение причин ухудшения качества воды в отдельной скважине	69
3.3.8. Текущая обработка материалов	71
3.4. Стадия детальных исследований	72
3.5. Стадия геологического контроля	73
3.6. Гидрогеохимические исследования при экстремальных (аварийных) загрязнениях	74
3.7. Некоторые общие вопросы методики гидрогеохимических исследований при изучении загрязнений	76
4. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ОПРОВОБОВАНИЕ	79
4.1. Подготовка к отбору и отбор проб	80
4.2. Фильтрование в процессе отбора проб	90
4.3. Консервация проб	92
4.4. Химико-аналитические определения на водопункте	94
4.5. Определение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод	98
4.6. Требования к скважинам наблюдательной сети	102
Список использованных источников	103

- 5 -

В В Е Д Е Н И Е

Загрязнение подземных вод – это вызванное хозяйственной деятельностью изменение их качества в сравнении с естественным состоянием. Применительно к пресным подземным водам хозяйственно-питьевого назначения понятие "загрязнение" означает такое изменение их качества, которое привело или может привести к ограничению или невозможности их использования (без специальной водоподготовки) в первоначальных целях.

Конечной целью изучения загрязняющих веществ в подземных водах является прогноз их распространения в подземных водах и управление качеством этих вод. Исторически первый этап изучения заключался в регистрации загрязняющих веществ в подземных водах и прогнозе их распространения на основе транспортных гидродинамических моделей. В этом отношении были получены значительные успехи: установлены виды загрязняющих веществ, наиболее часто изменяющих химический состав подземных вод; изучены пространственные и временные изменения концентраций ряда загрязняющих веществ в этих водах; установлена глубина их проникновения в водонесные горизонты различных типов гидрогеологических структур; разработаны методы прогноза распространения загрязняющих веществ на основе транспортных моделей. Таким образом, была разработана концептуальная гидрогеологическая основа для изучения распространения загрязняющих веществ в подземных водах, которая нашла свое воплощение в монографических работах Ф.М.Бочверера, А.Е.Орадовской, В.А.Мироненко, В.М.Гольдберга и др.

Однако этот "гидродинамический" этап изучения загрязняющих веществ в подземных водах характеризовался преимущественно такими способами изучения загрязняющих веществ, которые не учитывают:

- реальные трансформации и взаимодействия загрязняющих веществ в гомогенной системе подземных вод и в гетерогенной системе "подземная вода – порода";
- влияния загрязняющих веществ на изменения природных геохимических обстановок в подземных водах и миграцию в них различных нормируемых элементов. Такие процессы иногда учитывались, но это

выполнялось в рамках формальных физико-химических моделей, часто не адекватных геохимической сущности реальных явлений, происходящих при распространении загрязняющих веществ в подземных водах. Таким образом, на этом этапе изучения загрязняющих веществ подземных вод предполагалось, что привносимые вещества по своей геохимической природе являются преимущественно "консервативными", т.е. неучаствующими в гомогенных и гетерогенных взаимодействиях.

В процессе дальнейшего изучения загрязнений стали очевидны следующие принципиальные положения:

1. Среди нормируемых компонентов загрязненных подземных вод преобладающими являются неконсервативные компоненты. Они трансформируют свои миграционные формы при поступлении в подземные воды и продукты этих трансформаций взаимодействуют с вмещающими породами. При этих трансформациях и взаимодействиях большое значение приобретают процессы комплексообразования. Для элементов с переменной валентностью эти процессы осложняются еще и окислительно-восстановительными реакциями.

2. Все перемещения водных масс (в том числе, связанных с загрязнениями, перетеканиями и прочими проявлениями хозяйственной деятельности) сопровождаются не только привносом новых растворенных веществ, но и приводят к нарушению естественных физико-химических равновесий в системах вода – порода, созданию новых условий миграции элементов. Особо важное значение при этом имеют изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний подземных вод, а также комплексообразующих свойств подземных вод. В свою очередь все изменения физико-химической среды подземных вод, происходящие при перемещениях водных масс, изменяя характер взаимодействий в системе вода – порода, ведут к соответствующим изменениям концентраций химических элементов.

Практикой гидрогеологии перед геохимией подземных вод в настоящее время поставлена задача – разработать такие методы изучения подземных вод, которые способны учесть взаимодействия в системах "подземная вода – загрязненная вода" и "вода – порода" соответствуют геохимической значимости процессов и отражают их физико-химическую сущность. Для этого, прежде всего, необходимо

- 7 -

изучение геохимических механизмов, определяющих изменения качества подземных вод при загрязнении, что, в свою очередь, требует достоверной информации о свойствах и состоянии подземных вод. Существующие методические руководства и инструкции по изучению качества подземных вод не в полной мере соответствуют современным требованиям, особенно в условиях загрязнения подземных вод и их интенсивного использования.

Цель данных рекомендаций – способствовать получению достоверной информации о химических свойствах и состоянии загрязненных подземных вод, что необходимо для последующих прогнозов их качества и управления этим качеством. Предполагается, что по двум последним вопросам в дальнейшем будут подготовлены самостоятельные методические проработки.

В соответствии с указанной целью "Рекомендации..." составлены следующим образом. В первом разделе изложены основные теоретические положения поведения веществ в подземных водах, дается разделение веществ на консервативные и неконсервативные, рассматриваются управляющие и управляемые гидрогеохимические системы, приводятся геохимические типы загрязненных подземных вод. Во втором и третьем разделах даются методические рекомендации по гидрогеохимическому изучению подземных вод в условиях загрязнения, приводятся общие и специальные гидрогеохимические показатели, выделены стадии гидрогеохимических исследований, особенности изучения по этим стадиям. В четвертом разделе рассматривается гидрогеохимическое опробование как основной метод полевых гидрогеохимических исследований, позволяющий получать достоверную информацию о свойствах и состоянии подземных вод.

Загрязнения подземных вод по своим масштабам разделяются на региональные, субрегиональные (на уровне города, промышленного района) и локальные. Настоящие рекомендации составлены в основном для двух последних уровней, т.е. рассматриваются загрязнения подземных вод на сравнительно небольшой площади (единицы, десятки, первые сотни квадратных километров). Такие площади занимают обычно лишь незначительную часть гидрогеологических структур, поэтому в пределах изучаемых территорий естественную широтную и высотную зональность подземных вод можно условно считать неизменными.

Изучение загрязнений подземных вод рассматривается в основном применительно к защите водозаборов хозяйственно-питьевого назначения как наиболее часто встречающегося и наиболее опасного проявления загрязнения.

Рассматриваются преимущественно случаи загрязнения, происходящие в результате традиционной хозяйственной (промышленной, сельскохозяйственной, бытовой) деятельности: пылегазовыбросов предприятий, действия их отстойников и шламонакопителей, влияния загрязненных поверхностных вод, нерационального использования удобрений и ядохимикатов и т.п. Не рассматривается изучение загрязнений, которые осуществляются "специально" (например, подземное захоронение промстоков, радиоактивные могильники), хотя рекомендации могут быть применены и для таких случаев. Не рассматриваются также региональные и глобальные технологические аварии и катастрофы (типа Чернобыльской), так как исследования в таких ситуациях должны проводиться по специальным программам.

В основу "Рекомендаций..." положены результаты многолетнего изучения авторами геохимических процессов, которые происходят при загрязнении в различных гидрогеологических ситуациях. Гидрогеохимические исследования рассматриваются в "Рекомендациях" как важная составная часть общего комплекса гидрогеологических работ при изучении загрязнения подземных вод.

Авторы, представляя всю сложность выполнения гидрогеохимических исследований в производственных организациях (с их материальной базой и т.п.), изложили лишь минимум операций, необходимых для получения достоверной информации о загрязнении подземных вод. Рекомендации предназначены работникам производственных и научно-исследовательских геологических организаций, занимавшихся изучением загрязнения подземных вод.

- 9 -

1. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ТИПИЗАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

1.1. Геохимическая характеристика загрязняющих веществ подземных вод

Оценка качества подземных вод основана на изучении содержания в них химических элементов и соединений (неорганических и органических), чьи предельно допустимые концентрации в водах лимитированы соответствующими нормативными документами. В загрязненных подземных водах в настоящее время обнаруживается большинство химических элементов (рис.1). В питьевых водах, а также в водах водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования нормируются концентрации нескольких десятков неорганических химических элементов и соединений и более тысячи органических веществ.

Нормируемые химические элементы в водах и их соединения (как неорганические, так и органические) по лимитирующим показателям вредности подразделяются на органолептические, общесанитарные и санитарно-токсикологические. По степени опасности выделяются четыре класса: умеренно опасные, опасные, высокоопасные и чрезвычайно опасные. Большая часть нормируемых неорганических веществ показана в табл.1. Органические соединения, содержания которых в водах лимитированы, представлены разнообразными ациклическими, карбоциклическими (ароматическими и алициклическими), гетероциклическими соединениями и соединениями смешанных рядов (рис.2).

Преобладающая часть ингредиентов загрязнения является геохимически активными веществами, участвующими в гетерогенных взаимодействиях в системе "вода - порода" и изменяющими свои миграционные формы в зависимости от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний вод, реакций комплексобразования. От геохимической активности этих ингредиентов зависит интенсивность протекания новых, природно-техногенных процессов, способность изменять такие интегральные характеристики состава вод,

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
I	1						1 H	2 He	
II	2	3 Li г	4 Be г	5 B г·100	6 C г·1000	7 N г·1000	8 O	9 F г·1000	10 Ne
III	3	11 Na г·10000	12 Mg г·1000	13 Al г·100	14 Si г·1000	15 P г·10	16 S г·1000	17 Cl г·10000	18 Ar
IV	4	19 K г·100	20 Ca г·1000	21 Sc г·0,1	22 Ti г	23 V г·0,1	24 Cr г	25 Mn г·10	Триаллы переходных элементов → 26 Fe г·1000 27 Co г·10 28 Ni г·10
	5	29 Cu г·10	30 Zn г·100	31 Ga г	32 Ge г·0,1	33 As г·10	34 Se г·0,1	35 Br г·10	36 Kr
V	6	37 Rb г·10	38 Sr г·100	39 Y г·0,1	40 Zr г·0,1	41 Nb г·0,1	42 Mo г·10	43 Tc	Триаллы переходных элементов → 44 Ru г·0,01 45 Rh 46 Pd
	7	47 Ag г·0,001	48 Cd г·0,1	49 In г·0,01	50 Sn г·0,1	51 Sb г·0,1	52 Te г·0,1	53 I г·10	54 Xe
VI	8	55 Cs г	56 Ba г·10	57 La г·0,1	72 Hf г·0,01	73 Ta г·0,01	74 W г	75 Re г·0,01	Триаллы переходных элементов → 76 Os 77 Ir 78 Pt
	9	79 Au	80 Hg г·0,1	81 Tl г·0,1	82 Pb г·10	83 Bi г·0,1	84 Po	85 At	86 Rn
VII	10	87 Fr	88 Ra г·10 ⁻⁹	89 Ac	104 Ku				
Лантаноиды									
	58 Ce г·0,1	59 Pr г·0,01	60 Nd г·0,01	61 Pm	62 Sm г·0,01	63 Eu г·0,01	64 Gd г·0,01	65 Tb г·0,01	66 Dy г·0,01
	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb г·0,01	71 Lu				
Актиноиды									
	90 Th г·0,1	91 Pa	92 U г·1	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf
	99 Es	100 Fm	101 Md	102 (No)	103 (Lr)				

Рис.1. Химические элементы, обнаруженные в загрязненных подземных водах, и порядок их максимальных концентраций, мг/л

- II -

Т а б л и ц а I

Предельно допустимые концентрации химических
элементов и соединений в водах хозяйственно-
питьевого и культурно-бытового использования
/1,2,3/

Химический элемент, соединение	ПДК, мг/дм ³	Примечания
<u>Катионогенные элементы</u>		
Чрезвычайно опасные		
Таллий х)	0,0001	-
Высокоопасные		
Литий	0,03	-
Барий	0,1	-
Аммоний х)	0,5	ПДК в странах ЕЭС
Стронций	7,0	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Натрий	200	
<u>Элементы - комплексообразователи</u>		
Чрезвычайно опасные		
Бериллий	0,0002	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Ртуть	0,0005	-
Высокоопасные		
Кадмий	0,001	-
Ниобий	0,01	-
Свинец	0,03	-
Висмут	0,1	-
Никель	0,1	-
Кобальт	0,1	-
Опасные		
Марганец х)	0,1	Органолептический показатель качества питьевой воды

- 12 -

Продолжение табл. I

Химический элемент, соединение	ПДК, мг/дм^3	Примечания
Титан	0,1	-
Железо х)	0,3	Органолептический показатель качества питьевой воды
Алюминий	0,5	Алюминий - остаточный - токсикологический показатель качества питьевой воды
Медь х)	1,0	Органолептический показатель качества питьевой воды
Цинк	5,0	То же
Анионогенные элементы		
Высокоопасные		
Селен х)	0,01	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Теллур х)	0,01	-
Мышьяк х)	0,05	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Сурьма х)	0,05	-
Вольфрам	0,05	-
Нитриты х)	0,1	ПДК в странах ЕЭС
Бром	0,2	-
Молибден х)	0,25	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Бор	0,5	-
Фтор	1,5	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Кремний	10,0	-
Нитраты х)	45,0	Токсикологический показатель качества питьевой воды
Опасные		
Хром х) (Cr^{+6})	0,05	-
Ванадий х) (Cr^{+3})	0,5	-
	0,1	-

- 13 -

Окончание табл. I

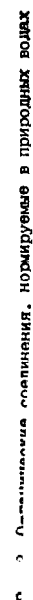
Химический элемент, соединение	ПДК, 3 мг/дм ³	Примечания
Полифосфаты	3,5	Органолептический показатель качества питьевой воды
Хлор	350	То же
Сульфаты х)	500	"-"

х) Переменновалентные элементы и их соединения. В окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в земной коре, участвует гораздо большее количество переменновалентных элементов. Это, к примеру $Ti^{2+,3+,4+}$, $Co^{2+,3+}$, $Pb^{2+,4+}$ и др. Но в зоне гипергенеза термодинамически устойчивы в водных растворах только Ti^{4+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , их гидрогеохимические свойства следует рассматривать как свойства элементов с постоянной валентностью.

как величины Eh и pH . При этом преобразование состава подземных вод под влиянием загрязнения определяется не столько принадлежностью его источника к какому-либо виду хозяйственной деятельности (например, промышленному, сельскохозяйственному, коммунально-бытовому и др.), сколько способностью загрязняющих веществ изменять гидрогеохимическую среду, трансформировать в них миграционные формы химических элементов и их соединений.

В связи с этим нормируемые элементы могут проявлять свойства консервативных или неконсервативных компонентов.

Консервативными элементами называются такие из них, которые не участвуют во взаимодействиях, происходящих в гомогенной среде подземных вод и в гетерогенной системе "вода - порода". Принципиально говоря, полностью консервативных элементов нет, все они какой-то степени участвуют в указанных взаимодействиях. Но у некоторых элементов такие взаимодействия в верхних гидродинамических зонах являются геохимически незначимыми и ими при решении прикладных задач можно пренебречь. Свойство консервативности элементов может быть повсеместным или относиться только к определенным геохимическим средам. Повсеместно консервативными в верхних гидродинамических зонах являются хлор, бром. Причина в том, что ионы этих элементов образуют хорошо растворимые соединения со



- 15 -

всеми катионами подземных вод, а участие их в процессах комплексообразования в маломинерализованных подземных водах ничтожно, поскольку константы устойчивости комплексных соединений Cl^- , Br^- с катионами подземных вод минимальны. Участие хлора и брома в сорбционных и ионообменных процессах также невелико.

Некоторые элементы проявляют свойство консервативности только в определенных гидрогеохимических средах. Например, фтор (основная форма F^-), вольфрам (WO_4^{2-}), молибден (MoO_4^{2-}), мышьяк (AsO_4^{3-}), фосфор (PO_4^{3-}) и ряд других могут быть консервативными в щелочных натриевых средах при условии отсутствия сорбционных процессов. Причина в том, что растворимость перечисленных анионов с натрием очень велика. Консервативными являются также анион NO_3^- при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала более 200 мВ и температуре подземных вод менее 5 °С (когда он не подвержен микробиологическим процессам денитрификации и нитрат-редукции), а также Fe^{2+} и Mn^{2+} при низких положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала.

Увеличение концентраций элементов в тех геохимических типах загрязненных подземных вод, в которых они являются консервативными, происходит при увеличении их минерализации за счет процессов концентрирования в естественных условиях, а уменьшение – вследствие разбавления.

Неконсервативными называются химические элементы, которые участвуют в таких гомогенных и гетерогенных взаимодействиях, которые приводят к геохимически значимым изменениям их миграционных форм и концентраций в подземных водах. Изменения, сопровождавшиеся увеличением концентраций нормируемых элементов в подземных водах выше ПДК, ухудшают их качество. Подавляющая часть нормируемых элементов относится к числу неконсервативных и их распространение в загрязненных подземных водах определяется совокупностью гидрогеодинамических и гидрогеохимических условий среды.

Принадлежность элементов к числу консервативных или неконсервативных определяет принципы прогноза их распространения в подземных водах. Для консервативных элементов применимы гидродинамические методы прогноза на основе транспортных массопереносных моделей, не учитывающих взаимодействия в гомогенной системе подземных вод и гетерогенной системе "вода – порода". Для некон-

- 16 -

сервативных элементов модели, не учитывающие геохимического взаимодействия, не могут быть применимы для прогноза распространения, так как они не являются адекватными гидрогеохимической реальности.

1.2. Общие вопросы геохимии загрязненных подземных вод

Существуют два типа геохимических систем и компонентов загрязненных подземных вод – управляющие и управляемые.

Управляющие – это такие геохимические системы и компоненты, которые формируют химический состав подземных вод, определяя их кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния, концентрацию анионов, участвующих в комплексообразовании.

Управляемые – это такие геохимические системы и компоненты, которые в силу малых содержаний или низкой геохимической активности трансформируют свои миграционные формы и концентрации применительно к складывавшимся кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным состояниям.

1.2.1. Геохимические системы и компоненты, управляющие формированием химического состава вод

Особое значение среди геохимических систем и компонентов, управляющих формированием химического состава загрязненных подземных вод, имеют pH-задающие и потенциалзадающие системы, а также компоненты, которые, участвуя в реакциях комплексообразования, расширяют геохимические диапазоны миграции химических элементов.

Основными процессами, определяющими установление кислотно-щелочных состояний подземных (в том числе загрязненных) вод, являются диссоциация неорганических и органических кислот и оснований, а также сопряженные гидролиз анионов и катионов /4/. При этом выделятся pH-задающие системы, действие которых обуславливает активность H^+ , т.е. величину pH вод.

В естественных условиях формирования подземных вод основной pH-задающей системой служит карбонатная система, обычно опреде-

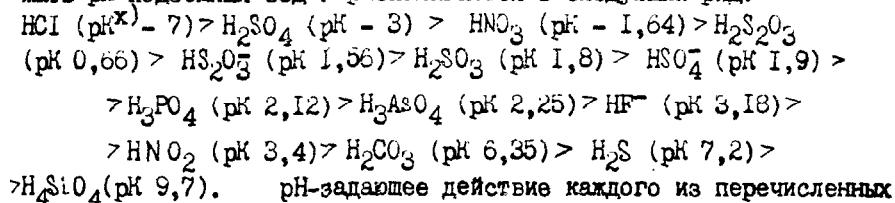
- 17 -

ляющая значения pH вод хозяйственно-питьевого назначения. Подчиненную роль могут играть следующие системы:

- гуминовые, фульвокислоты на участках перетеканий из выше-лежащих отложений в районах распространения болот;
- сероводородная - на участках горизонтов с благоприятными условиями для биогенной сульфатредукции;
- силикатная - в трещинных водах массивов щелочных пород.

В районах тектонического воздействия на подземные воды число pH-задающих систем резко увеличивается. Достаточно сказать, что значения pH сточных неочищенных вод варьируют от -1,5 до 13 /5/; известны случаи, когда при аварийных утечках стоков в горизонты подземных вод величины их pH уменьшились до меньших 3, или увеличивались до больших 12.

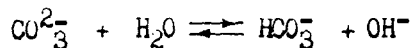
Наиболее распространенные неорганические кислоты и их производные, диссоциирующие при равных концентрациях, способны снижать pH подземных вод и располагаются в следующий ряд:



соединений ограничено участками водоносных систем, на которых происходит утечка соответствующих сточных вод.

Противоположный геохимический эффект, приводящий к увеличению pH, происходит при диссоциации неорганических оснований, наиболее распространенные из которых при равных концентрациях образуют ряд: $\text{NaOH (pK } -0,77) > \text{LiOH (pK } 0,17) > \text{Ca(OH)}_2$ $(\text{pK}_{\text{II}} 1,37) > \text{Mg(OH)}_2 (\text{pK}_{\text{II}} 2,6) > \text{Fe(OH)}_2 (\text{pK}_{\text{II}} 3,89) > \text{NH}_4\text{OH}$ $(\text{pK } 4,75).$

Если в природной воде присутствуют щелочные элементы (Na^+ , K^+) и анионы слабых кислот, то происходит гидролиз этих анионов, сопровождающийся разложением воды и связыванием H^+ в слабодиссоциирующее соединение. Например, в результате гидролиза карбонат-иона

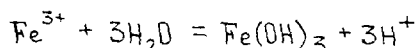


х) Значение pH представляет собой отрицательный логарифм константы диссоциации соединения.

- 18 -

активность OH^- становится выше активности H^+ , что приводит к увеличению pH вод. Интенсивность возрастания pH при реакциях гидролиза анионов увеличивается с уменьшением константы диссоциации кислоты, поэтому согласно OH^- -задающей силе - анионы слабых кислот располагаются в ряд: $\text{S}^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{SiO}_4^- > \text{HS}^- > \text{HCO}_3^-$.

Неменьшее значение для формирования кислотно-щелочных условий подземных вод имеет гидролиз катионов, протекающий в случае, когда в водах присутствуют анионы сильных кислот и элементы (катионогенные, элементы-комплексобразователи) с малыми значениями константы диссоциации гидроокисей. При этом происходит гидролиз катиона, вызывающий связывание иона OH^- и, как следствие, уменьшение pH, тем более сильное, чем меньше константа диссоциации основания



По способности снижать pH подземных вод катионы образуют ряд в порядке возрастания их кислотных свойств, соответствующий возрастанию электроотрицательности элементов $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$.

В условиях водоносных горизонтов гидролиз катионов сопровождается сопряженными реакциями гидролиза анионов, в связи с чем результирующее значение pH загрязненных вод в конечном счете зависит от соотношения констант диссоциации образующихся в реакциях кислот и оснований.

Среди техногенных органических веществ также выделяются соединения, которые диссоциируя или участвуя в реакциях гидролиза, способны изменять кислотно-щелочные состояния подземных вод. Так, увеличение активности H^+ , т.е. снижение pH, происходит при диссоциации органических кислот разных классов, некоторых производных ароматического ряда ^{х)} (табл.2).

Из этих соединений наиболее выраженными кислотными свойствами, приближающимися по своему действию к сильным минеральным кислотам, обладают нитрофенолы и сульфокислоты. Это вызвано присутствием в их составе соответственно остатков HNO_3 и H_2SO_4 .

^{х)} Ароматические соединения представляют собой органические вещества, в молекулах которых содержится кольцо (цикл), образованное атомами углерода.

Т а б л и ц а 2

Техногенные органические соединения, способные изменять кислотно-щелочные состояния подземных вод (с использованием данных работ /6,7/)

Соединения		ПДК, мг/дм ³	pK ₁	Соединения	ПДК, мг/дм ³	pK ₁	
Соединения, способные понижать pH							
Ациклические карбоновые кислоты				Ароматические кислоты:			
Одноосновные	Масляная	0,7	4,82	Бензойная	0,6	4,18	
	Муравьиная	3,5	3,75	Дифенилуксусная	0,5	3,94	
	Уксусная	1,2	4,75	Изофталевая	0,1	3,62	
Двухосновные	Адипиновая	2,0	4,42	Терефталевая	0,1	3,54	
	Себадиновая	2,5	4,4	Фталевая	0,5	2,95	
Оксикислоты	Молочная	0,9	3,86	Нитрофено- лы	Пикриновая кислота	0,5	0,71
Непредельные	Акриловая	0,5	4,26	2,4-динитрофенол	0,03	4,11	
	Малеиновая	1,0	1,92	Сульфокислоты ароматиче- ского ряда:			
				n-толуолсульфокисло- та	1,0	0,7	

Окончание табл.2

Соединения		ПДК, мг/дм ³	pK ₁	Соединения		ПДК, мг/дм ³	pK ₁
Соединения, способные повышать pH							
Ациклические амины				Ациклические амины			
Первичные	Моноизобутиламин	0,04	10,43	Третичные	Триметиламин	0,05	9,8
	Монометиламин	1,0	10,62		Триэтиламин	2,0	10,87
	Монопропиламин	0,5	10,53	Диамины	Этилендиамин	0,2	10,06
	Моноэтиламин	0,5	10,67	Гетероциклические соединения			
Вторичные	Диметиламин	0,1	10,71		Пиперазин	9,0	9,81
	Дипропиламин	0,5	10,91		Пиперидин	0,06	11,12
	Диэтиламин	2,0	10,93				

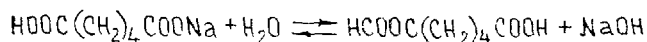
- 21 -

Ациклические ^{x)} карбоновые кислоты, также как ароматические, относятся к числу слабых кислот и потому способны влиять на снижение величины pH природных вод в меньшей степени. Для карбоновых кислот характерно некоторое уменьшение кислотных свойств одноосновных кислот (уксусной, масляной) по сравнению с двухосновными, также как предельных по сравнению с непредельными с тем же числом атомов углерода.

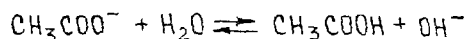
Нормируемые ароматические кислоты по вероятной способности снижать pH природных вод при равных концентрациях располагаются в следующий ряд: фталевая > терефталевая > изофталевая > дифенилуксусная > бензойная.

Противоположное действие на кислотно-щелочные состояния подземных вод, а именно – увеличение активности OH^- (или увеличение pH), способны оказывать соединения, образованные слабыми органическими кислотами и сильными основаниями. Это вызвано тем, что гидролиз данных соединений сопровождается разложением воды, при котором происходит связывание H^+ в слабодиссоциирующее соединение и возрастание активности OH^- . В результате повышается pH.

Например, гидролиз адипата натрия



или гидролиз ацетат-иона



приводит к повышению щелочности водных растворов.

Среди органических загрязняющих веществ, способных увеличивать pH вод, доминируют так называемые "органические основания", которые в отличие от неорганических не диссоциируют с образованием гидроксильных ионов. Их свойство повышать pH вод вызвано способностью присоединять ион H^+ от воды, в результате чего возрастает активность OH^- . Данным свойством обладают ациклические амины, диамины, гетероциклические соединения, содержащие один или два атома азота (см. табл. 2).

Формирование окислительно-восстановительных состояний подземных вод – результат потенциалзадающего действия основных элек-

^{x)} Ациклические соединения представляют собой органические вещества, имеющие незамкнутые цепи углерода.

- 22 -

трохимически активных систем их химического и газового состава, компоненты которых могут выступать в качестве окислителей (например, O_2 , Fe^{3+}), либо восстановителей (например, Fe^{2+} , S^{2-} , H_2).

В термодинамических условиях зоны гипергенеза многокомпонентность состава подземных вод обуславливает наличие нескольких электрохимически активных систем. Для подземных вод, формирующихся в естественных условиях, основными из них являются системы кислорода (где O_2 атмосферного генезиса), железа, серы.

Электрохимически активная система, доминирующая по концентрациям своих компонентов над другими и определяющая окислительно-восстановительные состояния, является потенциалзадающей. Рассмотрим основные потенциалзадающие системы загрязненных подземных вод.

Система кислорода. Кислород, входя в состав воды, образует окислительно-восстановительную систему, которая в кислых средах может быть выражена уравнением $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$, а в щелочных $4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^-$. Величина Eh , задаваемая этими реакциями, зависит от парциального давления кислорода в воде и значений pH , так как из соответствующего уравнения Нернста, представленного в упрощенном виде

$$Eh = E^0 + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 pH \quad (E^0 \approx 1,229В),$$

видно, что чем выше P_{O_2} , т.е. чем выше концентрация кислорода, тем выше окислительно-восстановительный потенциал (рис.3), и чем больше значение pH , тем ниже Eh . Причем изменение на порядок P_{O_2} способно отразиться на изменении величины потенциала на $\approx 15 мВ$, тогда как изменение на порядок активности H^+ вызывает изменение величины Eh уже на $\approx 60 мВ$.

При $P_{O_2} = 0,1 МПа$ Eh околонеутральных подземных вод, исходя из приведенного уравнения, должен составлять примерно + 800 мВ. В реальных кислородсодержащих подземных водах величины окислительно-восстановительного потенциала гораздо меньше и редко превышают в околонеутральных средах + 500 мВ. Это связано не только с меньшими исходными парциальными давлениями кислорода (P_{O_2} в атмосфере составляет 0,02 МПа, а максимальные концентрации водо-

- 23 -

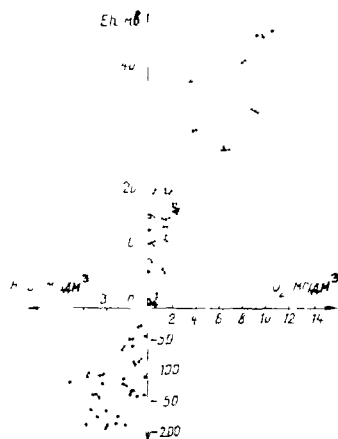


Рис.3. Зависимость величины E_h подземных вод от концентраций кислорода и сероводорода

растворенного кислорода порядка 10–12 мг/л), но и с необратимостью системы кислорода, химическими и биохимическими процессами взаимодействия кислорода со всевозможными восстановителями, содержащимися в водовмещающих породах, сточных водах.

Все это затрудняет точный расчет величины E_h кислородсодержащих загрязненных подземных вод. Тем не менее можно установить порядок его значений на основании эмпирических зависимостей между экспериментально установленными концентрациями кислорода в водах и их окислительно-восстановительным потенциалом (см. рис.3).

Из данного рисунка видно, что в большинстве случаев при концентрациях $O_2 > 1$ мг/л значения E_h , как правило, превышают +200 мВ, а его модальные величины варьируют в интервале +250 ÷ +450 мВ.

При практическом отсутствии водорастворенного кислорода окислительно-восстановительный потенциал бессульфидных вод определяется потенциалзадающим действием систем железа, сульфидных вод – действием системы серы.

Системы железа. Существует несколько потенциалзадающих систем железа. В кислых средах – это система $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$,

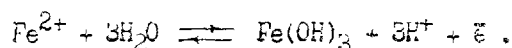
- 24 -

величина E_h которой определяется согласно уравнению

$$E_h = E^0 + 0,059 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (E^0 = 0,77 \text{ В})$$

и зависит от соотношения активностей окисного и закисного железа.

В околонеutralных средах (но только при отсутствии кислорода и сульфидной серы) потенциалзадающей служит система



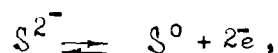
Величина E_h этой системы, определяемая из соответствующего уравнения Нернста

$$E_h = E^0 - 0,059 \lg a_{Fe^{2+}} - 0,177 \text{ pH} \quad (E^0 = 1,06 \text{ В}),$$

уменьшается на ≈ 60 мВ с ростом на порядок активности закисного железа (рис.4) и на ≈ 180 мВ с увеличением на порядок активности H^+ .

Концентрации железа в загрязненных подземных водах достигают в кислых средах сотен и даже тысяч миллиграмм на литр, что обуславливает значения E_h вод, изменяющиеся при $pH < 5$ в интервале от 300 до 800 мВ; в околонеutralных средах концентрация железа в водах может достигать десятков, первых сотен миллиграмм на литр, что определяет величины окислительно-восстановительного потенциала, варьирующие от 300 до 0 мВ в диапазоне pH 5-9.

Система серы. Потенциалзадающая система серы выражается реакцией



для которой согласно уравнению Нернста величина E_h определяется как

$$E_h = E^0 - 0,0295 \lg a_{S^{2-}} \quad (E^0 = -0,44 \text{ В}).$$

Из этого уравнения видно, что значения окислительно-восстановительного потенциала, задаваемые системой серы, зависят лишь от активности сульфидной серы (см.рис.3) и изменяются приблизительно на 30 мВ с изменением на порядок $a_{S^{2-}}$.

- 25 -

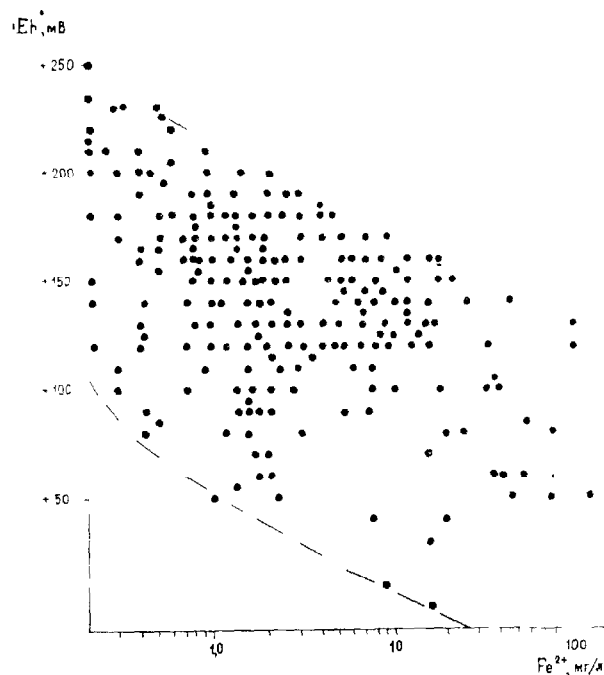


Рис.4. Зависимость величины Eh подземных вод от концентраций закисного железа

Значения Eh сульфидных вод варьируют в отрицательной части шкалы потенциала, причем его модальные величины имеют диапазон от -50 до -250 мВ.

Органические вещества также способны оказывать влияние на окислительно-восстановительные состояния вод. Причина в том, что неокисленные органические вещества, поступая в водоносный горизонт, вызывают последовательный ряд геохимических и биохимических процессов. Их следствием является уменьшение концентраций водорастворенного кислорода, угнетение жизнедеятельности аэробных микроорганизмов и развитие анаэробных, переход из твердой фазы в жидкую закисного железа, а в благоприятных условиях – генерация сульфидной серы за счет сульфатредуцирующей микрофлоры.

- 26 -

Реальная активность загрязняющих органических веществ в отношении потребления ими кислорода может быть очень большой. Так, при орошении сточными водами с высокими концентрациями бытовых неокисленных органических веществ вертикальный градиент уменьшения содержания O_2 составил 1,9 мг/л на 1 см (Ronen D. and all, 1987). Натурные наблюдения показывают, что даже такие трудноокисляемые соединения, как бензин, толуол, ацетон, ксилол, метанол, фенол, подвергаются биохимическому окислению, при котором на окисление одного объема органического вещества требуется до двух объемов кислорода (Wilson J. and all, 1986).

Практически все техногенные неокисленные органические вещества требуют значительных концентраций кислорода на реакцию химического и биохимического окисления. Причем процесс полного их окисления (до CO_2 и H_2O) может идти в несколько стадий и на каждой стадии будет потребляться кислород. В загрязненных подземных водах концентрации органических веществ могут быть так велики, что даже максимальных количеств водорастворенного кислорода недостаточно для окислительных реакций, поэтому практически полное выведение O_2 из состава вод происходит задолго до окончательного окисления первичных органических соединений.

Участие органических веществ в формировании окислительно-восстановительных состояний подземных вод не ограничивается реакциями окисления, при которых расходуется водорастворенный кислород. Многие из них участвуют и в реакциях комплексообразования с железом, вследствие которых изменяется соотношение активностей Fe^{3+}/Fe^{2+} , что вызывает соответствующие изменения Eh .

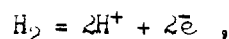
Причина этого заключается в том, что под влиянием органических веществ, присутствующих в загрязненных подземных водах и способных образовывать с окисленной и восстановленной формой железа устойчивые комплексные соединения, концентрации этих форм изменяются в неравной степени. Если в комплексообразовании в основном участвует окисленная форма железа, то $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$ и следовательно, Eh загрязненных подземных вод уменьшается; если восстановленная, то $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$, и тогда потенциал вод увеличивается. Обычно катион Fe^{3+} в реальных загрязненных водах является более сильным комплексообразователем и поэтому в при-

- 27 -

сутствии большинства органических веществ окислительно-восстановительный потенциал снижается.

Уменьшение величины окислительно-восстановительного потенциала системы железа вследствие комплексообразования характерно при наличии в воде таких нормируемых органических соединений, как уксусная, муравьиная, акриловая, масляная, шавелевая кислоты, а также в присутствии малоновой, пропионовой кислот, предельные содержания которых не регламентированы в природных водах.

В загрязненных подземных водах потенциалзадающей может служить также система водорода



окислительно-восстановительный потенциал которой определяется как

$$E_h = E^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (E^0 = 0 \text{ В}).$$

Из этого уравнения следует, что значения E_h , задаваемые рассматриваемой системой, зависят от активности ионов водорода и изменяются приблизительно на 50 мВ с изменением величины pH на единицу.

Значения окислительно-восстановительного потенциала водородсодержащих загрязненных подземных вод обычно колеблются в отрицательной области E_h .

В загрязненных водах могут присутствовать атомарный и молекулярный водород, но атомарный в воде неустойчив. Генезис H_2 связан в основном с жизнедеятельностью водородпродуцирующих микроорганизмов, вызывающих при разложении солей жирных кислот, гемипеллюлозы, сахаров и других легкоусвояемых продуктов водородное брожение.

Образование водорода происходит также в результате электрохимических взаимодействий загрязненных подземных вод с железом обсадных труб скважин, сбросных труб сточных вод [8,9].

1.2.2. Управляемые геохимические системы и компоненты

Управляемые геохимические системы и компоненты трансформируют свои миграционные формы и концентрации в зависимости от кислот-

но-щелочных и окислительно-восстановительных состояний загрязненных подземных вод. При этом в водах нет практически немигрирующих управляемых элементов, а есть среды, неблагоприятные для их водной миграции.

Каждый из геохимических типов подземных вод может быть благоприятен для нахождения высоких концентраций определенных элементов и одновременно является "запрещенным" для нахождения других. Любой конкретный химический элемент характеризуется своим оптимальным диапазоном водной миграции, который определяется кислотно-щелочными и окислительно-восстановительными состояниями подземных вод, а также процессами комплексобразования.

По особенностям водной миграции нормируемые химические элементы делятся на постоянно- и переменновалентные.

Миграция элементов с постоянной валентностью прямо или косвенно зависит от кислотно-щелочных условий подземных вод, что отражается на нахождении повышенных (против ПДК) концентраций элементов в определенных кислотно-щелочных диапазонах (табл.3, рис.5).

Миграция нормируемых элементов с переменной валентностью зависит не только от кислотно-щелочных, но и от окислительно-восстановительных состояний подземных вод, изменение которых приводит к изменению заряда ионов, трансформации форм миграции и, как следствие, к улучшению или ухудшению миграционной способности.

По своей способности к миграции значительная часть переменновалентных элементов может быть разделена на три группы:

1 - с более высокой растворимостью соединений окисленных форм, термодинамически устойчивых при высоких значениях окислительно-восстановительного потенциала (в кислых средах - таллий, аммоний, марганец, железо, медь, селен, теллур, мышьяк, сурьма, нитрит, молибден, нитрат, хром, ванадий, сера; в околонеutralных средах - селен, теллур, мышьяк, нитрат, молибден, нитрит, хром, ванадий, сера; в щелочных средах - мышьяк, нитрит, молибден, нитрат, хром, ванадий);

2 - с более высокой растворимостью соединений восстановленных форм, термодинамически устойчивых при низких положительных

Т а б л и ц а 3

Порядок отношений С /ПДК и миграционные формы нормируемых элементов с постоянной валентностью в загрязненных подземных водах различных кислотно-щелочных состояний

Нормируемые элементы	Кислотно-щелочные состояния загрязненных вод					
	Кислые (pH < 6)		Околонейтральные (6 ≤ pH ≤ 9)		Щелочные (pH > 9)	
	С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции
Катионогенные						
Литий	n 10 000	Li^+	n 10	Li^+	n 100 000	Li^+
Барий	n 1000	Ba^{2+}	n	Ba^{2+}	-	-
Стронций	n 1000	Sr^{2+}	n	Sr^{2+}	-	-
Натрий	-	-	n 10	Na^+	n 100	Na^+
Элементы-комплекс-образователи						
Бериллий	n 1000	Be^{2+} , BeF_n^{2-n}	n 10	$Be(OH)_n^{2-n}$, $Be(F,OH)_n^{2-n}$	-	-
Ртуть	n 100	Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , органические ком- плексы ртути	n 10	$HgCl_n^{2-n}$, $HgBr_n^{2-n}$, HgI_n^{2-n} , $Hg(NH_3)_n^{2-n}$, $Hg(SO_3)_n^{2-n}$, $Hg(S_2O_3)_n^{2-2n}$, органические комплексы ртути	-	-
Кадмий	n 100	Cd^{2+} , $CdSO_4^0$	n 10	$CdHCO_3^+$, $Cd(OH)_n^{2-n}$	-	-
Ниобий	-	-	n	NbF_5^n	n 10	NbF_5^n , $Nb[(CO_3)_n]^{5-2n}$, органические комплек- сы ниобия
Свинец	n 100	Pb^{2+} , $PbSO_4^0$	n	Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$, $Pb(CO_3)_n^{2-2n}$, $Pb(OH)_2^n$, органические комплексы свинца	-	-
Висмут	n	Bi^{3+} , BiO^+ , BiF_n^{3-n}	n	$Bi(OH)_n^{3-n}$, BiO_2^{3-n} , $BiBr_n^{3-n}$, BiI_n^{3-n} , BiF_3^n , $Bi(SO_3)_n^{3-2n}$, органические комплексы висмута	-	-
Никель	n 1000	Ni^{2+} , $NiSO_4^0$	-	Органические комплексы никеля	-	-

Окончание табл. 3

нормируемые элементы	кислотно-щелочные состояния загрязненных вод					
	кислые (рН < 5)		околонейтральные (5 < рН < 9)		щелочные (рН > 9)	
	С МДЖ	формы миграции	С МДЖ	формы миграции	С МДЖ	формы миграции
Кобальт	n 100	Co^{2+}	-	-	-	-
Титан	n 10 000	Ti^{4+} , TiO_2^{2+}	n	$\text{Ti}(\text{F}, \text{OH})_n^{4-n}$, $\text{TiO}(\text{F}, \text{OH})_n^{3-n}$, органические комплексы титана	n 1000	$\text{Ti}(\text{OH})_n^{4-n}$, $\text{TiO}(\text{OH})_n^{3-n}$, $\text{Ti}(\text{CO}_3)_n^{4-n}$
Алюминий	n 10 000	Al^{3+} , AlF_n^{3-n}	n	Органические комплексы алюминия	n 1000	$\text{Al}(\text{CO}_3)_n^{3-n}$, AlF_n^{3-n}
цинк	n 100	Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{SO}_4)_n^{2-n}$	-	-	-	-
Аниогенные						
вольфрам	-	-	-	-	n 10	WO_4^{2-}
бром	n 100	Br^-	n	Br^-	-	-
бор	n 100	H_2BO_3^-	n 100	B_3BO_3 , H_2BO_3^-	n 100	H_2BO_3^-
фтор	n 100	F^-	n 10	F^- , органические комплексы фтора	n 1000	F^-
Кремний	n 10	H_4SiO_4^0 , H_3SiO_4^-	n	H_4SiO_4^0 , органические комплексы кремния	n 100	H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
фосфор	n 100	H_2PO_4^-	n 10	H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , фосфат-органические ком- плексы	n 100	PO_4^{3-}
Хлор	n 10	Cl^-	n 100	Cl^-	-	-

Примечание. Прочерк означает, что в данных условиях повышенные концентрации элемента (более МДЖ) "запрещены", т.е. мало-вероятны. Комплексные формы элементов доминируют среди миграционных форм при высоких содержаниях комплексообразующих анионов.

- 31 -

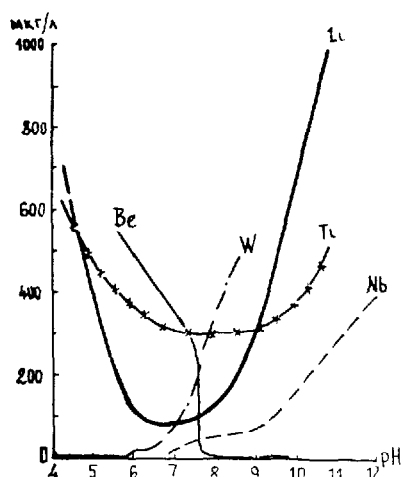


Рис.5. Изменение максимальных концентраций некоторых нормируемых элементов в загрязненных подземных водах в зависимости от величины их pH

значениях окислительно-восстановительного потенциала (в около-нейтральных средах - таллий, аммоний, марганец, железо, мышьяк, сера; в щелочных средах - аммоний, мышьяк);

З - с более высокой растворимостью соединений восстановленных форм, термодинамически устойчивых при отрицательных значениях окислительно-восстановительного потенциала (в околонейтральных средах - таллий, аммоний, марганец, железо, селен, теллур, мышьяк, сурьма, молибден, сера; в щелочных средах аммоний, селен, теллур, мышьяк, сурьма, молибден, сера).

В то же время среди элементов с переменной валентностью выделяются такие элементы, которые не имеют определенных ограничений в миграции в различных кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условиях подземных вод. Таких ограничений практически не имеют соединения азота /10/, трансформирующие при изменении Eh - pH ситуаций свои хорошо растворимые формы в не менее растворимые (рис.6), а также соединения мышьяка.

Миграционные формы переменновалентных элементов приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Миграционные формы нормируемых элементов с переменной валентностью и порядок отношения С/ПДК в загрязненных подземных водах различных окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных состояний

Окислительно-восстановительные состояния	Нормируемые элементы	Кислотно-щелочные состояния подземных вод					
		Кислые (pH < 6)		Околонейтральные (6 ≤ pH ≤ 9)		Щелочные (pH > 9)	
		С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции
Высокие значения Eh (> 250 мВ)	Таллий	n·10	Tl ⁺	—	—	—	—
	Аммоний	n·1000	NH ₄ ⁺	—	—	—	—
	Марганец	n·10 000	Mn ²⁺	—	—	—	—
	Железо	n·10 000	Fe ³⁺ , Fe ²⁺	—	—	—	—
	Медь	n·100	Cu ²⁺ , CuSO ₄ ⁰ , Cu ⁺	—	—	—	—
	Селен	n·100	SeO ₄ ²⁻ , HSeO ₃ ⁻	n·10	HSeO ₃ ⁻ , SeO ₃ ²⁻	—	—
	Теллур	n	HTeO ₃ ⁻	n	HTeO ₃ ⁻ , TeO ₃ ²⁻	—	—
	Мышьяк	n·100	H ₂ AsO ₄ ⁻	n·10	H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ²⁻	n·10	HAsO ₄ ²⁻
	Сурьма	n·10	SbO ⁺	—	—	—	—
	Нитрит	n·100	NO ₂ ⁻	n·10	NO ₂ ⁻	n·100	NO ₂ ⁻
	Молибден	n·100	HMoO ₄ ⁻ , MoO ₂ ²⁻	n	MoO ₄ ²⁻	n·10	MoO ₄ ²⁻

Продолжение табл. 4

Окислительно-восстановительные состояния	Нормируемые элементы	Кислотно-щелочные состояния подземных вод					
		Кислые (pH < 6)		Околонейтральные (6 ≤ pH ≤ 9)		Щелочные (pH > 9)	
		С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции	С ПДК	Формы миграции
Важные по санитарно-гигиеническим показателям (СГО О. 48)	Нитрат	n 100	NO ₃ ⁻	n 100	NO ₃ ⁻	n 10	NO ₃ ⁻
	Хром	n 10	HCrO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻	n	HCrO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻	n	CrO ₄ ²⁻
	Ванадий	n 10	H ₃ VO ₄ ⁰ , H ₂ VO ₄ ⁻	n	H ₂ VO ₄ ⁻ , HVO ₄ ²⁻	n	HVO ₄ ²⁻
	Сера	n 10	HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻	n 10	SO ₄ ²⁻	-	-
	Галлий	-	-	n	Ga ³⁺	-	-
	Аммоний	-	-	n 100	NH ₄ ⁺	n 10 (100)	NH ₄ ⁺
	Марганец	-	-	n 10	Mn ²⁺	-	-
	Железо	-	-	n 100	Fe ²⁺	-	-
	Мышьяк	-	-	n 10	H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ²⁻ , H ₃ AsO ₃ ⁰	10	-
	Сера	-	-	n 10	SO ₄ ²⁻	-	-

Окончание табл. 4

Окислительно-восстановительные состояния	Нормируемые элементы	Кислотно-щелочные состояния подземных вод					
		Кислые (pH < 6)		Околонейтральные (6 ≤ pH ≤ 9)		Щелочные (pH > 9)	
		С ЦДК	Формы миграции	С ЦДК	Формы миграции	С ЦДК	Формы миграции
Отрицательные значения Eh	Таллий	-	-	n	Tl	-	-
	Аммоний	-	-	n·100	NH ₄ ⁺	n 10 000	NH ₄ ⁺
	Марганец	-	-	n	Mn(HS) _n ²⁻ⁿ	-	-
	Железо	-	-	n	Fe(HS) _n ²⁻ⁿ	-	-
	Селен	-	-	n	HSe	n	HSe ⁻
	Теллур	-	-	n	HTe ⁻	n	HTe ⁻
	Мышьяк	-	-	n	H ₃ AsO ₃ ⁰ , AsS ₂ ⁻	n	AsS ₂ ⁻
	Сурьма	-	-	-	-	n	Sb ₂ S ₄ ²⁻
	Молибден	-	-	n	MoS ₄ ²⁻	n	MoS ₄ ²⁻
	Сера	-	-	n	HS ⁻ , SO ₄ ²⁻	n	HS ⁻ , SO ₄ ²⁻

- 35 -

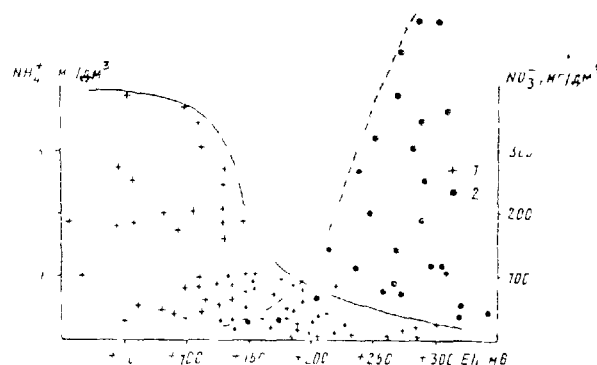


Рис.6. Схема изменения содержаний нитратов и аммония в подземных водах в зависимости от величины их окислительно-восстановительного потенциала. Содержания: 1 - NH_4^+ ; 2 - NO_3^-

1.3. Геохимические типы загрязненных подземных вод

Процесс формирования химического состава загрязненных подземных вод в отношении создания техногенных геохимических ситуаций является не хаотическим и беспредельным, а вероятностно-детерминированным. При этом независимо от того, какими промышленными, сельскохозяйственными, коммунально-бытовыми или любыми другими загрязнениями изменяется химический состав подземных вод, все это разнообразие ограничено строго определенным набором геохимических ситуаций, выражаемых через суммарные Eh - pH показатели вод.

Формируются следующие геохимические типы загрязненных подземных вод /II/ (табл.5):

I. Кислые воды с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала.

II. Щелочные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Т а б л и ц а 3

Геохимические типы загрязненных подземных вод

Геохимические типы загрязненных подземных вод	Элементы, которые могут быть в подземных водах в концентрациях, превышающих ПДК	Анионы, способствующие увеличению концентраций элементов
I. Кислые кислородные с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала $pH < 5$, $Eh > +400$ мВ	Катионогенные: Li, Hg, Bi, Be, Ba, Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Fe, Mn Комплексообразователи: Ti, Nb Аниогенные: S, Se, Te, As, Sb, B, Si, Mo, Cr(VI), NO ₃	SO_4^{2-} , F ⁻ , Cl^- и др. анионы сернических кислот
II. Щелочные с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала $pH > 9$, $Eh < +250$ мВ	Катионогенные: Na, Li, K, NH ₄ ⁺ Комплексообразователи: Zn, Cu, Pb, Ti, Nb Аниогенные: F, Mo, W, Si, B, P, Cr	HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- органические вещества
III. Околонейтральные кислородные с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала $pH 6-9$, $Eh > +250$ мВ	Катионогенные: Na, Sr, Ba Комплексообразователи: Zn, Cu, Pb, Cd, Be Аниогенные: S, Se, Te, Mo, As, Sb, Cr, NO ₃	SO_4^{2-} , Cl^- , окисленные органические вещества
IV. Околонейтральные бескислородные бессульфидные с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала $pH 6-9$, $Eh = +250 - 0$ мВ	Катионогенные: Fe, Mn, NH ₄ ⁺ , Ti Комплексообразователи: Zn, Cu, Pb, Be, Hg, Cd Аниогенные: S, As, Cr(III), P(III)	CO_3^{2-} , HCO_3^- , многочисленные органические вещества
V. Околонейтральные и щелочные сульфидные с отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала $pH > 6$, $Eh < 0$ мВ	Катионогенные: Na, NH ₄ ⁺ Комплексообразователи: Cd, Fe Аниогенные: S, F, Se, Te, As(III), Sb(III)	H_2S , S ²⁻ , CO_3^{2-} , HCO_3^- органические вещества

- 37 -

Ш. Околонейтральные кислородные воды с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала.

У. Околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низкими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала.

У. Околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями окислительно-восстановительного потенциала.

Каждый геохимический тип загрязненных подземных вод характеризуется строго определенными процессами формирования химического состава, что отражается в закономерном расположении их фигуративных точек на диаграмме с координатами $Eh - pH$ (рис.7).

В свою очередь большинство химических элементов и соединений в водах имеют свои оптимальные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия для нахождения в повышенных концентрациях. Вне этих условий они не могут долго находиться в воде в первоначальных стабильных миграционных формах и вынуждены либо трансформировать эти формы в другие не менее устойчивые, либо осаждаться из вод.

Для элементов и соединений $Eh - pH$ диапазоны, благоприятные для существования в повышенных концентрациях в подземных водах, рассмотрены в разд. 1.2. Такие же диапазоны имеются и для органических веществ, хотя в настоящее время они еще изучены недостаточно. Известно, например, что большинство пестицидов устойчивы в бескислородных (анаэробных) условиях и т.д.

Поскольку для многих элементов и соединений существуют одни и те же кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия для миграции в повышенных концентрациях, каждый геохимический тип загрязненных подземных вод обладает строго определенным набором элементов и соединений, а их миграционные формы и содержания (независимо от того, привносятся ли они в водоносный горизонт извне или переходят из пород в результате гетерогенных взаимодействий) являются вероятно-детерминированными и термодинамически лимитированными.

Далее приведена краткая геохимическая характеристика различных типов загрязненных подземных вод.

- 38 -

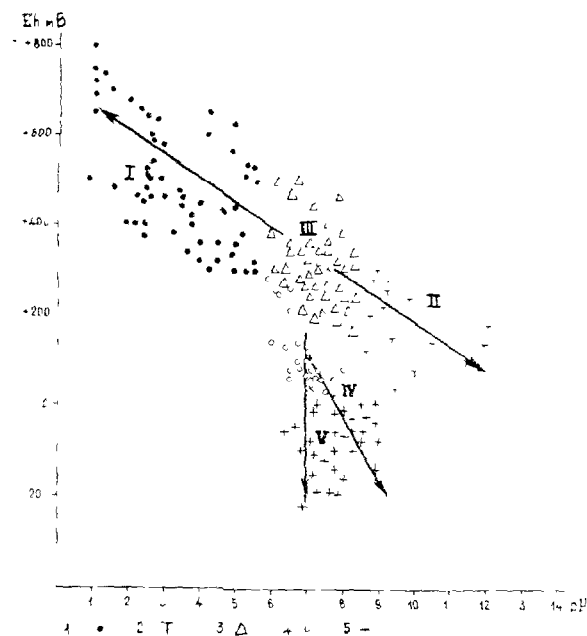


Рис.7. Расположение фигуративных точек загрязненных подземных вод на Eh -pH диаграмме:

I-5 - геохимические типы вод. 1 - кислые воды с высокими значениями Eh ; 2 - щелочные воды с низкими положительными значениями Eh ; 3 - околонейтральные кислородные воды с высокими значениями Eh ; 4 - околонейтральные бескислородные бессульфидные воды с низкими положительными значениями Eh ; 5 - околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями Eh .

I-V - поля соответствующих типов загрязненных подземных вод.

Стрелками показаны основные направления перемещения фигуративных точек подземных питьевых вод на Eh -pH диаграмме в результате их загрязнения

Кислые воды с высокими значениями Eh в основном формируются под воздействием промышленного загрязнения, главными источниками которого служат газодымовые выбросы в атмосферу, кислые стоки предприятий черной и цветной металлургии, химической, за-

- 39 -

кокрасочной и других отраслей промышленности.

Геохимический облик данных загрязненных подземных вод определяется большой активной концентрацией H^+ ($pH < 6$), максимальными для природных и техногенных сред значениями окислительно-восстановительного потенциала (до +750 мВ). Основными pH-задающими системами служат системы различных кислот техногенного происхождения, как неорганических (особенно H_2SO_4), так и органических. Одной из потенциалзадающих систем является система железа.

В составе неорганических компонентов, которые могут находиться в повышенных концентрациях в таких загрязненных подземных водах, большая группа катионогенных элементов и элементов-комплексобразователей, преимущественно мигрирующих в виде простых катионов (например, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Be^{2+} , Hg^{2+} и др.) или комплексных соединений (например, NbF_n^{5-n} и др.), анионогенных элементов (см. табл.3 и 4), формы миграции которых представляются молекулами или их диссоциатами (H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$ и т.д.).

Распространение рассматриваемого типа вод может иметь региональный характер в гумидной зоне при их формировании кислыми атмосферными осадками и локальный – при их образовании кислыми промышленными стоками, особенно в аридной зоне.

Щелочные воды с низкими положительными значениями Eh формируются, как правило, под воздействием промышленных стоков тепловых электростанций, предприятий химической, легкой, машиностроительной и строительной промышленности.

Геохимические свойства загрязненных подземных вод рассматриваемого типа определяются щелочной реакцией ($pH > 9$) и значениями Eh от 250 до 0 мВ.

Формирование щелочной реакции связано с pH-задающей ролью неорганических и органических оснований, гидролизом анионов слабых кислот в присутствии щелочных металлов. Потенциалзадающей системой кислородных щелочных вод служит система кислорода.

Загрязненные щелочные подземные воды – это второй (сравнительно с кислыми водами) полюс увеличения концентраций многих нормируемых элементов и, в первую очередь, катионогенных щелочных элементов, элементов комплексобразователей, мигрирующих в виде комплексных соединений типа $Me(OH)_n^{m-n}$, $Me(CO_3)_n^{m-n}$

- 40 -

Mg^{2+} , NH_4^+ , смешанных комплексов (например, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и др.), анионогенных элементов (см. табл. 3 и 4) в виде анионов (WCO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и т.д.).

Околонейтральные кислородные воды с высокими значениями E_h формируются под воздействием загрязнений, источники которых не содержат в своем составе (или содержат незначительное количество) восстановителей. Такое загрязнение сказывается на качестве поверхностных водотоков и подземных вод, берущих от поверхности водоносных горизонтов, отличительной особенностью которых являются высокие величины окислительно-восстановительного потенциала. Для данных вод рН-задающей служит карбонатная система, потенциалзадающей – система кислорода.

Среди нормируемых катионогенных элементов в повышенных содержаниях могут встречаться натрий, при практическом отсутствии CO_3^{2-} – стронций, а при минимальных концентрациях SO_4^{2-} – барий. Элементы-комплексобразователи присутствуют в заметных количествах только при наличии условий для комплексобразования. Из анионогенных элементов в этих водах способны накапливаться те и их, миграционные формы которых обладают термодинамической устойчивостью при высоких значениях E_h (NO_3^- , HSeO_3^- и т.д.).

Околонейтральные бескислородные-бессульфидные воды с низким положительными значениями E_h формируются под воздействием различных видов загрязняющих стоков, содержащих неокисленные органические вещества. Геохимический облик таких вод определяется низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (0 ± 250 мВ), околонеutralными значениями рН, повышенными количествами восстановителей; развитием анаэробной микрофлоры.

рН-задающей является карбонатная система, а потенциалзадающей – система железа.

Загрязненные воды рассматриваемого типа содержат в своем составе нормируемые элементы, водорастворенные формы которых термодинамически устойчивы при низких положительных значениях E_h (катионогенные – Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ti^+ , NH_4^+ ; анионогенные – H_2AsO_4^- и др., при повышенных концентрациях комплексных анионов – элементы-комплексобразователи).

- 41 -

Околонейтральные и щелочные сульфидные воды с отрицательными значениями E_h формируются как в естественных условиях, так и в условиях загрязнения их стоками, содержащими неокисленные органические вещества и соединения серы. Сульфидсодержащие стоки характерны для предприятий коксохимической, сероплавильной, кожевенной, химической промышленности. Геохимические свойства этих вод определяются рН-задающим действием карбонатной и сульфидной систем, действием потенциалзадающей системы серы, развитием анаэробных микроорганизмов.

Комплексообразование элементов происходит под влиянием ионов HS^- , образующих комплексные соединения типа $Me(HS)^{2-}$ с металлами, и ионов S^{2-} , с которыми комплексные формы образуют мышьяк, молибден, сурьма. Аниогенные селен и теллур – геохимические аналоги серы, мигрируют в виде ионов HSe^- и HTe^- .

Выделение геохимических типов загрязненных подземных вод является основой для качественного пространственного и временного прогнозов распределений гидрогеохимических полей в конкретных водоносных системах.

Более того, выделение таких типов подземных вод с наиболее полным анализом их химического состава несет в себе и возможность количественного прогноза распределения химических элементов путем термодинамического моделирования. В настоящее время существуют компьютерные программы для расчета концентраций большинства нормируемых химических элементов в подземных водах различного химического состава. Примером таких программ являются компьютерные программы, рассмотренные в работе /12/.

1.4. Способность загрязненных подземных вод к самоочищению вследствие осаждения нормируемых элементов на геохимических барьерах

Загрязненные подземные воды обладают способностью к самоочищению в определенных геохимических условиях, что обусловлено формированием в водоносных горизонтах геохимических барьеров, представляющих собой зону, в пределах которой происходит резкая

- 42 -

смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов и их осаждение в твердую фазу.

На основании геохимического анализа значимости различных процессов осаждения элементов из загрязненных подземных вод выделяются следующие основные типы геохимических барьеров: сорбционный глинистый; сорбционный гидроксидный; сорбционный карбонатный; окислительный; восстановительный; щелочной гидролитический; щелочной карбонатный /8/.

Сорбционный глинистый барьер. Действие этого барьера обусловлено тем, что при взаимодействиях маломинерализованных загрязненных вод с глинистыми минералами водовмещающих отложений последние обладают отрицательным зарядом, а потому являются катионообменниками. В связи с этим сорбционный глинистый барьер наиболее активен в отношении элементов, мигрирующих в катионной форме. Среди них катионогенные таллий, литий, барий, аммоний, стронций, натрий, элементы-комплексобразователи (бериллий, ртуть, кадмий, ниобий, свинец, никель, кобальт, марганец, железо, медь, цинк). Однако в присутствии анионов для перечисленных элементов-комплексобразователей увеличивается доля комплексных форм с отрицательным зарядом (например, $\text{Me}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и т.д.), вследствие чего они беспрепятственно могут мигрировать в водоносных породах, содержащих минералы группы глин.

Сорбционный гидроксидный барьер. Свежеосажденные гидроксиды поливалентных элементов, среди которых наиболее распространены гидроксиды железа, марганца, алюминия, служат эффективными сорбентами элементов-комплексобразователей и анионогенных элементов. Являясь амфотерными, перечисленные гидроксиды в кислых средах сорбируют анионы, а в щелочных – катионы. В связи с этим в кислой среде на описываемом барьере соосаждаются анионогенные селен, теллур, мышьяк, сурьма, вольфрам, молибден, бор, фтор, хром, ванадий, полифосфаты. В щелочной среде на сорбционном гидроксидном барьере соосаждаются элементы в виде простых катионов (барий, стронций, бериллий, кадмий, свинец, никель, кобальт, марганец, медь, цинк), а также в виде форм низших оксокомплексных соединений (Me OH^+).

- 43 -

Сорбционный карбонатный барьер. Этот барьер действует в отношении многих элементов, мигрирующих как в катионной, так и в анионной формах, и образующих труднорастворимые карбонаты. Так, в соответствии с правилом Панета-Лаянса еще до образования собственных карбонатов соосаждаются с карбонатами кальция стронций, кадмий, свинец, кобальт, марганец, железо, медь, цинк. В то же время, вследствие низкой растворимости соединений многих аниогенных элементов с кальцием на сорбционном карбонатном барьере соосаждается мышьяк, вольфрам, молибден, фтор, полифосфаты.

Окислительный барьер. Сущность действия данного барьера заключается в окислительных трансформациях более растворимых восстановленных соединений какого-либо элемента в менее растворимые окисленные. Окислительный барьер действует при смешении загрязненных бескислородных-бессульфидных вод (с низкими положительными значениями E_h) или сульфидных вод (с отрицательными значениями E_h) с кислородсодержащими подземными или поверхностными водами. На описываемом барьере осаждаются таллий из-за образования $Tl^+ \rightarrow Tl_2O_{3TB}$, марганец в результате серии реакций по схеме $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Mn(OH)_4TB \rightarrow Mn_2 \cdot nH_2O_{TB}$, железо из-за образования $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3TB$, селен, теллур, сера, вследствие осаждения из вод элементарных форм из-за $HSe \rightarrow SeTB$; $HTe \rightarrow TeTB$; $H_2S \rightarrow S_{TB}$. Кроме того, химическое или биохимическое окисление аммония ($NH_4^+ \rightarrow N_2$) выводит этот компонент загрязненных подземных вод при образовании газообразного азота.

Восстановительный барьер. Действие этого барьера обусловлено восстановительными трансформациями более растворимых окисленных форм в менее растворимые восстановленные. На восстановительном барьере осаждаются элементарные селен и теллур в соответствии с реакциями $HSeO_3^- \rightarrow SeTB$, $HTeO_3^- \rightarrow TeTB$, ванадий из-за образований $H_2VO_4^- \rightarrow V_2O_4TB \rightarrow V_2O_5TB$, хром вследствие $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr(OH)_3TB$ или $Cr_2O_7^{2-}TB$.

При процессах денитрификации на восстановительном барьере происходит удаление из вод нитратов и нитритов в результате образования газообразного азота.

Щелочной гидролитический барьер. Сущность действия данного барьера заключается в образовании труднорастворимых гидроокисей элементов-комплексобразователей, являющихся одновременно элементами-гидролизатами при увеличении pH загрязненных подземных вод. Особенно подвержены процессам гидролитического осаждения в отсутствие анионов-комплексобразователей бериллий, ртуть, висмут, марганец (IV), титан, железо (III), алюминий.

Щелочной карбонатный барьер. Действие рассматриваемого барьера основано на образовании труднорастворимых карбонатов нормируемых катиогенных элементов и элементов-комплексобразователей. Пространственно этот барьер достаточно часто связан с щелочным гидролитическим барьером, так как увеличение концентраций анионов CO_3^{2-} и OH^- взаимосвязано. Наиболее сильному осаждению на щелочном карбонатном барьере подвержены двухвалентные катиогенные элементы (барий, стронций), слабые элементы-комплексобразователи (кадмий, никель, кобальт, марганец (II), железо (II)), которые, реагируя с CO_3^{2-} ионом, образуют малорастворимые соединения типа MeCO_3 . Более сложным образом ведут себя на описываемом барьере активные элементы-комплексобразователи. С одной стороны, комплексобразование этих элементов имеет эффект защиты их от осаждения в виде карбонатов, с другой – происходит осаждение малорастворимых смешанных оксокарбонатных соединений (примером служат соединения типа гидроцеруссита $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, малахита $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ и азурита $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$).

Помимо рассмотренных в данном разделе основных геохимических барьеров существуют также сульфидный и сульфатный, действие которых рассмотрено в монографии /8/.

Формирование различных геохимических барьеров имеет своим следствием существование пространственно выраженных зон, в пределах которых подземные воды характеризуются геохимической защищенностью по отношению к каким-либо ингредиентам загрязнения. Например, подземные бескислородные-бессульфидные воды не благоприятны для миграции повышенных концентраций нитратов, нитритов, селена и других химических элементов; щелочные подземные воды геохимически "защищены" от повышенных концентраций бериллия, ртути и т.д.

- 45 -

2. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

При оценке качества воды пользуются понятием "показатели". Так, действующим ГОСТ 2874-82 /1/ установлены определенные микробиологические, токсикологические и органолептические показатели. Гидрогеохимические показатели характеризуют вещественный состав и состояние подземных вод, отражая тем самым процессы их формирования, в том числе и при загрязнении. Они включают в себя конкретные вещества (элементы или их соединения), групповые характеристики (например, окисляемость) и показатели состояния (рН, E_h , температура и др.). Между отдельными гидрогеохимическими показателями, а также между ними и другими показателями, например, микробиологическими, нередко существует коррелятивная связь.

Показателями (индикаторами) загрязнения могут являться, во-первых, такие обычные гидрогеохимические показатели, которые по своим значениям существенно отличаются от тех же показателей в ненарушенных условиях, или (и), во-вторых, специфические вещества, не встречающиеся в природных, незагрязненных водах, чуждые им (например, пестициды).

Показателями загрязнения могут быть очень многие вещества, только нормируемых веществ насчитывается свыше тысячи. Естественно, что изучать их все нет возможности, да и необходимости. Поэтому круг изучаемых показателей всегда ограничен. Обычно /13,14/ выделяют общие гидрогеохимические показатели (ОП) и специальные гидрогеохимические показатели (СП).

К ОП применительно к исследованиям загрязнения подземных вод относят такие показатели, числовые значения которых изменяются при практически всех видах загрязнения, а также такие, которые влияют на концентрации и формы миграции других веществ, т.е. управляют их распределением; прежде всего это E_h и рН. Таким образом, ОП – это такие показатели, которые характеризуют загрязнение как таковое, позволяя выделять участки загрязненных вод среди незагрязненных. Вещества, относимые к ОП, должны удовлет-

- 46 -

ворять и другим требованиям: обладать хорошей миграционной способностью при различных состояниях водной среды, иметь большой возможный диапазон концентраций, на них должны иметься экспрессные и в то же время надежные аналитические методики определения, по возможности полевые и недорогие; также желательно, чтобы на эти вещества имелся норматив (ГОСТ или ПДК) и чтобы они входили в круг компонентов, определяемых лабораториями ведомств, осуществляющих контроль за качеством вод (СЭС, Госкомприроды, УГМС).

В соответствии с изложенным в состав ОПГ включено 15 показателей (табл.о):

- окислительно-восстановительный потенциал и pH. Они являются важнейшими суммирующими геохимическими характеристиками подземных вод, ибо определяют геохимическую среду подземных вод (в том числе, загрязненных), регламентируют вероятностные концентрации и миграционные формы компонентов в этих водах, указывают на вероятностные процессы, которые происходят или могут произойти при изменении условий формирования вод;

- общая минерализация (или сухой остаток), общая жесткость, SO_4^{2-} и Cl^- . Содержание их изменяется практически при любом виде загрязнения. Сульфат- и хлорид-ионы устойчивы в водной среде при различных геохимических обстановках и в большом диапазоне концентраций. В ненарушенных условиях они характеризуют широтную и высотную зональность подземных вод. В связи с этим по их концентрациям, а также по общей жесткости и минерализации можно картографировать изменения химического состава вод. Все эти четыре показателя являются нормируемыми (гостируемыми), т.е. могут рассматриваться как потенциальные загрязняющие вещества. Кроме того, часто наблюдается корреляция между каким-либо из указанных показателей, например, минерализацией и содержанием некоторых микрокомпонентов, в том числе и "загрязняющих веществ". Указанные показатели легко и надежно определяются аналитически и эти анализы выполняются всеми химическими лабораториями;

- гидрокарбонат-ион (или сумма карбонат- и гидрокарбонат-ионов), кальций и свободная уголекислота. Значимость этих показателей в том, что по их концентрациям можно рассчитать карбонат-

- 47 -

Т а б л и ц а

Общие гидрогеохимические показатели (ОП) при
изучении загрязнения подземных вод

№ п.п	Показатели	Рекомендуемые методы определения
1	pH	Колориметрический, с универсальным индикатором
2	Eh	Потенциометрический
3	SO_4^{2-}	Турбидиметрический
4	Cl^-	Объемный, аргентометрический, меркуриметрический
5	Общая жесткость	Объемный, с трилоном Б
6	Общая минерализация	Расчетом
7	$HCO_3^- (HCO_3^- + CO_3^{2-})$	Объемный, с HCl
8	Ca^{2+}	Объемный, с трилоном Б
9	CO_2	Объемный, титрованием или расчетом по HCO_3^- и pH
10	Fe^{3+}	Колориметрический
11	Fe^{2+}	То же
12	NO_2^-	Колориметрический, с реактивом Грисса
13	NO_3^-	Колориметрический, основанный на восстановлении NO_3^- до NH_4^+ Потенциометрический
14	NH_4^+	Колориметрический, с реактивом Несслера
15	Содержание органических веществ (окисляемость)	Перманганатный Бихроматный

- 48 -

ное равновесие; найти (по номограмме или расчетом) величину pH и определить наличие и величину агрессивной углекислоты, т.е. эти ОП дают представление о кислотно-щелочном состоянии водной среды. Кроме того, концентрация гидрокарбонат-иона, так же, как сульфат- и хлорид-ионов, отражает собой в ненарушенных условиях природную зональность подземных вод. Кальций также в ряде случаев служит косвенным признаком загрязнения и является важным биогенным элементом. Помимо отмеченного, знание этих показателей позволяет вычислить общую минерализацию, с промежуточным вычислением магния (по разности между общей жесткостью и кальцием) и натрия с калием (по разности сумм анионов и катионов);

- двух- и трехвалентное железо, соединения азота, общее содержание органических веществ (по перманганатной и бихроматной окисляемости). Эти показатели характеризуют общую геохимическую обстановку подземных вод, позволяют косвенно судить об окислительно-восстановительной обстановке; кроме того, нитраты и железо являются прямыми стандартизованными показателями загрязнения.

Таким образом, к ОП отнесены 15 показателей. Методики определения их имеются в соответствующей литературе /15 и др./ Применяемые экспрессные методы анализа при этом должны удовлетворять требованиям ГОСТа 24902-81 /16/.

К специальным гидрогеохимическим показателям относятся, во-первых, показатели, характеризующие собственно гидрогеохимическую обстановку: растворенные кислород, сероводород, полное содержание органических веществ и т.п.; во-вторых, специфические показатели, свойственные конкретному виду загрязнения (нефтепродукты, пестициды, хром, хлорфенол и т.д.). "Специфическими" могут быть ингредиенты, которые раньше были отнесены к "общим", как, например, хлор. Полный перечень специальных показателей не может быть определен заранее, так как он должен был бы включать в себя практически все существующие и могущие быть в подземных водах вещества. Для каждого конкретного случая перечень СП должен устанавливаться отдельно, обычно он не превышает 5-7 компонентов. При этом должны учитываться вид источника загрязнения, предполагаемые загрязняющие вещества, геологические и общие гид-

рогеологические условия, гидрогеохимическая обстановка, выявленная по ОП, а также химико-аналитическая база исследований.

3. СОДЕРЖАНИЕ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Стадийность работ

Геологоразведочные работы обычно выполняются по стадиям. Например, разведка подземных вод делится на поисковые работы, предварительную и детальную разведки. Изучение загрязнения подземных вод пока не является самостоятельным видом гидрогеологических работ, но входит в задачи других видов работ: гидрогеологической съемки /17,18/, разведки подземных вод /19/, режимных наблюдений и мониторинга подземных вод /20/. До настоящего времени нет и регламентированных стадий изучения загрязнения подземных вод; тем более нет этого для гидрогеохимических исследований, являющихся частью соответствующего вида гидрогеологических работ. Однако необходимость стадийности этих исследований, в том числе и гидрогеохимических, очевидна. Рекомендуемая стадийность гидрогеохимических исследований приведена в табл.7.

В приведенной стадийности могут быть целесообразные отступления. В частности, исследования могут ограничиться первой или первыми двумя стадиями; при небольших по масштабу загрязнениях исследования могут начинаться сразу со второй стадии или первые две стадии совмещаются; контрольная стадия, естественно, проводится только в том случае, если были осуществлены рекомендованные водоохраные мероприятия и т.д.

Указанная стадийность может быть увязана с традиционными видами работ, при которых изучается загрязнение подземных вод. Так, рекогносцировочная стадия примерно соответствует исследованиям при среднемасштабной гидрогеологической съемке. В основном же эта стадийность применима при специальном изучении загрязнения подземных вод как самостоятельном виде гидрогеологических работ.

Гидрогеохимические исследования выполняются, как правило, в том же масштабе, что и основные исследования, составной частью

Т а б л и ц а 7

Рекомендуемая стадийность гидрогеохимических исследований при изучении загрязнения подземных вод

Стадии изучения загрязнения подземных вод	Задачи гидрогеохимических исследований	Содержание исследований	Методы решения
Предварительная (рекогносцировочная)	Оценка опасности загрязнения подземных вод для водоснабжения и экологии в целом, выбор первоочередных водоохраных мероприятий, обоснование необходимости и направлений дальнейших работ	Установление "масштаба явления": выяснение в общих чертах размеров загрязнения по площади и разрезу, его источников, загрязняющих веществ, их концентраций	Сбор имеющихся материалов, обследование водозаборов и других водных объектов, источников загрязнения и компонентов окружающей среды, анализ факторов и условий возникновения и развития загрязнения
Основная	Оценка загрязнения в очаге и окружающей территории, оценка изменений качества подземных вод, разработка водоохраных мероприятий, обоснование необходимости и содержания дальнейших работ	Выяснение основных гидрогеохимических характеристик объекта исследований: качества вод основных (эксплуатируемых) и питающих водоносных горизонтов, выделение информативных показателей качества, общих (универсальных) и частных (специальных) гидрогеохимических показателей загрязнения, установление полей концентраций этих показателей; выделение геохимических типов вод; гидрогео-	Гидрогеохимическое опробование – аналитическое определение показателей состава и состояния подземных вод – в полевых и стационарных лабораториях; обобщение и анализ собственных и предшествующих материалов

1
8
1

Продолжение табл.7

Стадии изучения загрязнения подземных вод	Задачи гидрогеохими- ческих исследований	Содержание исследований	Методы решения
		химическое районирование; выявление природных и техногенных гидрогеохими- ческих аномалий, их ха- рактеристика (контраст- ность, устойчивость и др.), установление их ге- незиса; выявление прост- ранственно-временных за- кономерностей и причинно- следственных связей пока- зателей качества; обосно- вание сети водопунктов для режимных гидрогеохи- мических исследований	
Детальных ис- следований	Изучение процессов загрязнения. Прогноз качества подземных вод в различных (ожидае- мых) условиях техно- генного воздействия и при различных вариан- тах водоохраных ме- роприятий; обоснова- ние оптимального ва- рианта водоохраных мероприятий	Детальная характеристика геохимических типов вод: содержание макро- и мик- рокомпонентов, в том чис- ле и, особенно, аномаль- ных для данного геохими- ческого типа, их форм миграции, временных изме- нений. Изучение выявлен- ных ранее пространствен- но-временных закономер- ностей и причинно-след-	Детальные аналитические исследования качества подземных вод, включая определения непосредст- венно на водопунктах, в том числе, опреде- ление некоторых компо- нентов различными мето- дами и при разных ус- ловиях отбора; режимные гидрогеохимические ис- следования на типовых

Окончание табл. 7

Стадии изучения загрязнения подземных вод	Задачи гидрогеохимических исследований	Содержание исследований	Методы решения
		ственных связей показателей качества подземных вод; получение и обоснование необходимых характеристик для прогноза качества. Прогноз вероятных гидрогеохимических процессов	водопунктах; обобщение, графическая и иная систематизация материала; физико-химическое и математическое моделирование и прогнозирование
Геологического контроля	Уточнение гидрогеохимических прогнозов, коррективы водоохраных мероприятий и водопользования	Контроль качества подземных вод и эффективности действия водоохраных мероприятий; проверка правильности гидрогеохимических прогнозов	Режимные, химико-аналитические исследования, моделирование

1
5
1

Примечания. 1. Стадии изучения загрязнения выделены и названы ориентировочно.

2. Прогноз качества и рекомендации по водоохраным мероприятиям и водопользованию составляются на основании совокупности гидрогеологических, гидрогеохимических и гидродинамических данных, материалов по объектам-аналогам и др.

- 53 -

которых они являются. Наибольшую детальность (до 1:10 000 и крупнее) эти исследования должны иметь при самостоятельном изучении загрязнения. При этом различные стадии исследований могут выполняться в одном и том же масштабе, но отличаться частотой опробования во времени, набором анализируемых показателей, точностью их определения, изучением миграционных форм веществ и т.д.

3.2. Предварительная стадия исследований

Задача гидрогеохимических исследований на этой стадии, как и гидрогеологических вообще, состоит в оценке "масштаба явления", т.е. опасности загрязнения для окружающей среды, в особенности – для водозаборов подземных вод. Методами решения является сбор, обобщение и анализ имеющегося материала и обследование водозаборов и источников загрязнения.

Изучение начинают со знакомства с общими геологическими и гидрогеологическими материалами по району работ. Затем выясняют техногенную ситуацию. При этом устанавливают местоположение источников загрязнения (явных и потенциальных), конкретные загрязняющие вещества, периодичность действия источников загрязнения, время начала их функционирования и т.д.; выясняется состав и объем сточных вод, отходов и выбросов. Эти данные обычно есть у предприятий, особенно крупных, где имеется своя экологическая служба, экологические паспорта, химические лаборатории и т.д. Кроме того, по источнику загрязнения обычно имеются заключения СЭС, результаты обследования органами контроля за охраной подземных вод (акты, заключения), материалы бассейновых инспекций и т.д. Все эти материалы, а также план расположения потенциально-опасных объектов (отвалы, отстойники и т.п.) необходимо получить у предприятия. По полученным данным строится карта фактического материала (карта техногенной ситуации), на которую наносятся источники загрязнения, водозаборы подземных вод, гидрографическая сеть и т.п.

Затем или одновременно проводится сбор и обобщение имеющихся материалов о качестве подземных вод. Собираются данные о первоначальном, фоновом качестве вод по материалам геологосъемоч-

- 54 -

ных, разведочных работ и эксплуатационным на воду скважинам (паспортные данные); эти сведения имеются в территориальных геологических фондах. Производится сбор материалов о качестве вод в процессе эксплуатации; в основном это материалы СЭС, управлений водопроводно-канализационного хозяйства (УВКХ) и других водопользователей.

Собранные данные обобщаются и анализируются; в частности, строятся графики изменения отдельных компонентов химического состава во времени, графики зависимости показателей качества подземных вод от величины водоотбора, различные корреляционные графики и т.д. В случае, если эксплуатируются два или несколько водоносных горизонтов, такой анализ выполняют для каждого из них. Затем данные по различным горизонтам сопоставляют между собой и рассматривают применительно к конкретным геолого-гидрогеологическим условиям и источникам восполнения запасов подземных вод.

Собираются данные также и о качестве поверхностных вод, которые имеются в организациях гидрометеослужбы, госкомприроды и других ведомствах, о качестве грунтовых вод, которые обычно имеются в геологических организациях в отчетах о гидрогеологических съемках, а также в СЭС.

Одновременно со сбором и анализом имеющегося материала (иногда несколько позднее) производятся обследования. Обследуются водозаборы подземных вод, а также другие водные объекты (реки, ручьи, колодцы), источники загрязнения и вся прилегающая территория. Особое внимание, тщательность требуются при обследовании водозаборов подземных вод. Состав работ при обследовании рассмотрен в имеющихся нормативных и методических материалах в связи с контролем за охраной подземных вод от истощения и загрязнения /21,22,23/. Остановимся подробнее на некоторых вопросах обследования.

Очень важна строгая, однозначная стратиграфическая привязка эксплуатируемого скважиной водоносного горизонта. Этот, казалось бы, простой вопрос на самом деле часто является далеко не ясным, а без него нельзя решать многие другие вопросы, в том числе судить об изменении качества вод и причинах этих изменений. Неясность стратиграфической привязки может быть связана с неско-

- 55 -

кими причинами: первичными неточностями при документации скважины, браком в конструкции, изменениями в конструкции скважины в процессе эксплуатации (к тому же не всегда отраженными в документации) и т.п. Все это необходимо тщательно выяснить у водопользователя. Для уточнения стратиграфической принадлежности водоносного горизонта целесообразно использовать имеющиеся геологические разрезы, а при их отсутствии – строить их заново, используя имеющиеся геологические материалы. Полезным является построение опорной, типичной стратиграфической колонки по району исследований, или несколько типичных колонок – в случае существенных различий в геологическом строении отдельных участков изучаемой территории; колонка составляется как в относительных, так и в абсолютных отметках. Идентификаторами принадлежности скважины к какому-либо горизонту служат, наряду с данными о конструкции, также состав воды, какие-либо характерные, свойственные только данному горизонту значения компонентов качества (например, общая минерализация, фтор, железо и др.), или уровень воды, который, как правило, свой для каждого горизонта. В связи с этим при обследовании водозаборов необходима возможно более точная плановая и высотная привязка скважины, данные о глубине уровня и о конструкции. При определении глубины до воды в эксплуатационных скважинах следует определять так называемый условный статический уровень, т.е. такой, который устанавливается через 20–30 мин после прекращения работы насоса в скважине. Весьма полезны также сведения об уровнях за предшествующие годы. Иногда для выяснения стратиграфической приуроченности скважины требуется кратковременная откачка (средствами водопользователя).

При обследовании изучается качество подземных вод. Желательно, чтобы к началу обследования уже имелись данные о качестве воды изучаемого водозабора, по возможности полные, с изменением во времени. Вопрос о необходимости гидрогеохимического опробования и видах анализов при обследовании решается отдельно в каждом конкретном случае, в том числе в зависимости от вида гидрогеологических работ. Если, например, проводится гидрогеологическая съемка, при которой гидрогеохимические исследования ограничатся, по-видимому, реконструктивной стадией, то какой-то комплекс

- 56 -

анализов на некоторых скважинах проводить целесообразно; анализы могут выполняться в случае противоречивости или неполноты имеющихся данных, для уточнения эксплуатируемого горизонта, выявления характерного загрязняющего вещества и т.д. Рекомендуемый круг определений – в пределах ОПГ. Если же намечаются исследования какого-то крупного объекта и ясно, что изучение не ограничится первой стадией, то химические анализы на водопунктах можно оставить на основную стадию.

Кроме водозаборов подземных вод обследуются поверхностные воды, источники загрязнения и окружающая территория вообще. Что касается источников загрязнения, то при обследовании обычно возможен лишь визуальный осмотр их, а все основные характеристики (состав и объем стоков и т.д.) должны быть получены у предприятия или установлены при последующем изучении. То же касается и поверхностных вод. А при обследовании местности выявляются и характеризуются те явления и процессы, которые могут быть следствием загрязнения или связаны с ним. Обследовать целесообразно, например, котлованы, перегибы в рельефе, где возможно высачивание фильтратов загрязненных вод, участки с угнетенной растительностью и т.п.

Итогом такого обследования является карта фактического материала, на которую наносятся источники загрязнения, все скважины (в том числе и неэксплуатируемые), по которым есть данные о качестве воды или уровнях воды, сами данные о качестве и уровнях подземных вод в соответствующих условных обозначениях. Рекомендуется составление карт на каждый из эксплуатируемых горизонтов, а также и на питающие горизонты.

После этого производится обработка, обобщение и анализ имеющегося материала. Одним из важных моментов при этом является выделение гидродинамических зон. Каждая такая зона представляет собой участок площади водоносного горизонта, характеризующийся своими, отличными от соседних участков условиями формирования подземных вод, т.е. своими источниками питания и разгрузки подземных вод. Основой для составления такой карты являются данные об уровнях подземных вод, а также местоположение очагов разгрузки (естественной или искусственной) и источников питания подзем-

- 57 -

ных вод. Очевидно, что формирование химического состава будет определяться, в основном, этими условиями. При дальнейших исследованиях эта карта будет уточняться и являться основой для выделения гидрогеохимических зон, различающихся по геохимическим обстановкам подземных вод.

Затем, на основании всего имеющегося материала, прежде всего о качестве вод, устанавливаются информативные компоненты химического состава и показатели подземных вод, характеризующие изменение качества (часто это бывает общая минерализация или общая жесткость), и строится "карта загрязнения подземных вод", на которой показываются границы (или градации) загрязнения, проведенные по этим показателям качества, с учетом гидродинамических зон и всех других данных. Если достаточно материала, то строятся карты на несколько сроков.

По результатам анализа собранного материала и данным обследования составляется отчет (пояснительная записка). В нем излагается фактический материал и обосновывается вывод о причинах изменения качества воды и рациональных водоохранных мероприятиях; даются также соображения о необходимости и составе дальнейших гидрогеологических работ.

3.3. Основная стадия исследований

На основной стадии проводится наиболее полное изучение подземных вод. Как показано в табл.7, при этом должно быть выяснено качество вод основных (эксплуатационных) и питающих водоносных горизонтов, выявлены общие и специфические показатели загрязнения, установлено пространственное распределение (поля концентраций) этих показателей; выделены геохимические типы загрязненных подземных вод (разд. I,3), выполнено гидрогеохимическое районирование территории, установлены техногенные гидрогеохимические аномалии, по возможности определен их генезис, выявлены пространственно-временные закономерности и причинно-следственные связи показателей качества подземных вод.

Общеизвестна тесная связь подземных вод с другими природными средами: поверхностными водами, атмосферными осадками, зоной

- 58 -

аэрации /24/. Эта связь еще более усиливается производственно-хозяйственной деятельностью человека /25/. Изучение и учет влияния других окружающих сред должны обязательно выполняться при исследованиях загрязнения подземных вод, причем на всех стадиях, но в наибольшей степени на основной; выполняются эти исследования с участием соответствующих специалистов, по самостоятельным методикам, в связи с чем в данных "Рекомендациях ..." не рассматриваются.

Как показывает опыт, материалы предыдущих исследований, даже весьма подробные (например, при разведке подземных вод, с утверждением запасов в ГЗ), оказываются недостаточными при изучении загрязнения. Поэтому проекты по изучению загрязнения обычно содержат значительные объемы различных геологоразведочных работ, среди которых должны иметь место и гидрогеохимические исследования; в частности, определяются места проведения гидрогеохимического опробования, особенности проведения других видов работ (бурения, откачек) и т.д.

Основным методом полевых исследований является гидрогеохимическое опробование, под которым понимается комплекс мер и приемов, обеспечивающих получение достоверной информации о качестве и состоянии подземных вод и включающий в себя обоснованный выбор, подготовку водопунктов для опробования (прокачку и др.), собственно отбор (в необходимых случаях с фильтрацией), консервацию проб, а также определение отдельных компонентов непосредственно у водоисточника. Подробно все эти вопросы излагаются далее в разд.4. Для понимания характера работ на основной стадии исследований они кратко рассматриваются и в настоящем разделе.

3.3.1. Выбор водопунктов для опробования

Различные типы водопунктов не одинаково "удобны" для опробования тех или иных показателей (см. также п.3.3.5). Наиболее представительными и ценными для гидрогеохимического опробования являются эксплуатационные на воду скважины (действующие), а также самоизливающие. Постоянный обмен воды через них обеспечивает соответствие состава и свойств извлекаемой и пластовой воды. Это

- 59 -

же позволяет выполнять одно из главных требований получения достоверных данных – производить отбор герметичных проб воды (т.е. проб без контакта с воздухом во время отбора), а также определять некоторые показатели – прежде всего окислительно-восстановительный потенциал – без особых технических трудностей. Опробование этих водопунктов позволяет без больших затрат получать весьма ценную гидрогеохимическую информацию. Поэтому они должны опробоваться практически все, за исключением может быть, близрасположенных эксплуатационных скважин-аналогов.

Близкими, в смысле пригодности для гидрогеохимического опробования, к самозатравкам и эксплуатационным на воду скважинам являются восходящие источники, а также и нисходящие в случае, если выход их сосредоточенный и имеется возможность создания в месте выхода искусственного подпора, что необходимо для отбора герметичных проб и анализа E_h . Такими же по существу являются искусственные водопоявления в подземных горных выработках; наиболее удобны из них изливающие шпурь.

Менее удобны для гидрогеохимического опробования наблюдательные скважины (несамозатравливающие), так как они требуют прокачки. Конструкция (диаметр) большинства этих скважин не позволяет проводить прокачку имеющимися погружными или штанговыми насосами, а эрлифт для гидрогеохимического опробования, как правило, неприемлем. Из всех способов откачки остается лишь желонирование (тартирование), что практически и делается. Однако при этом отбор проб возможен только из желонки или из пробоотборника, что исключает отбор герметичных проб и делает малоцелесообразным определение E_h . Для полноценного гидрогеохимического опробования из наблюдательных скважин практически пригодны лишь те, прокачку из которых можно выполнить центробежными поверхностными насосами, т.е. уровень воды в которых находится не глубже 5-6 м.

Наконец, еще менее пригодны для гидрогеохимического опробования остальные водопункты: колодцы, ручьи, нисходящие рассредоточенные источники, воды которых из-за продолжительного контакта с воздухом лишь условно можно назвать подземными.

Более подробно особенности опробования разных типов водопунктов даются в подразделе 4.1.

- 60 -

3.3.2. Работа на водопункте

Работа на водопункте является весьма важной, во многом определяющей достоверность получаемой информации и гидрогеохимических исследований в целом. Следует помнить, что опробование неизбежно сопровождается погрешностями, которые возникают при отборе пробы, её хранении, транспортировке, а также в ходе собственно аналитических определений. В совокупности накапливается существенная ошибка, что может привести к "выявлению" несуществующих зависимостей, открытию ложных аномалий и т.д. /8/. Поэтому все операции на водопункте надо делать особенно тщательно.

Далее рассматривается работа на эксплуатационной скважине как на часто опробуемом и типичном водопункте. Эта работа заключается в аналитическом определении некоторых гидрогеохимических показателей и в отборе проб для последующего определения компонентов в полевой или стационарной лаборатории. Предварительно необходимо выполнить прокачку (если скважина не работала) и все технические работы для возможности отбора воды из работающей скважины (см.разд.4).

Непосредственно на скважине должны определяться такие показатели, которые не могут быть определены в иных условиях (E_h , температура), или те, которые являются неустойчивыми. Из последних желательно определение двух форм железа, двух форм азота (нитритного и аммонийного), гидрокарбонат-иона и водородного показателя. Методика полевого определения всех этих компонентов (кроме E_h) общеизвестна, методика определения E_h дается в подразделе 4.5. Возможно определение на водопункте и других показателей, например растворенного кислорода и т.д.

На водопункте производится также отбор проб для последующего определения гидрогеохимических показателей в лаборатории. Виды показателей должны быть намечены заранее в программе работ, а при работе на конкретных водопунктах должны вноситься коррективы; например, если оказалось (или есть подозрение), что в воде присутствует сероводород, необходимо отобрать специальную пробу на сульфиды, используя соответствующие консерванты. Отбор проб производится в соответствии с имеющимися рекомендациями, касающимися

- 61 -

мися посуды, герметичности отбора, применения фильтров, добавления консервантов и т.д. Подробно эти операции рассмотрены в разд. 4.

Специализированной серийной полевой лаборатории для гидро-геохимических исследований загрязнения пока не существует. В качестве одного из вариантов укомплектования такой лаборатории можно указать следующий:

- потенциометрическая ячейка и потенциометр (типа АЭ-72, И-102) для определения E_h ;
- NaOH и слабый раствор соляной кислоты для споласкивания индикаторных электродов при определении E_h ;
- набор реактивов для полевого колориметрического определения pH , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , цветные колориметрические шкалы для этих определений (например, по ТУ 41-05-017-88), малый компаратор, пробирки и т.д.
- соляная кислота 0,05н или 0,02н для объемно-капельного определения HCO_3^- ;
- концентрированные HCl и HNO_3 для консервирования проб на микроэлементы; хлороформ - для консервирования проб на органические вещества и биогенные элементы;
- растворы $MnCl_2$ и NaOH+KI для консервации проб на растворенный кислород, соответствующие сосуды для этих проб и пипетки для введения консервантов; уксусноокислый кадмий для консервации проб на сульфиды;
- набор посуды для герметичного, безреагентного отбора и хранения проб (на железо и др.);
- дистиллированная вода;
- фильтры: "красная" и "синяя" ленты и мембранные;
- вакуумная колба (колба Бунзена) для фильтрации под вакуумом;
- насос Камовского.

В зависимости от поставленных задач, возможностей и т.п. могут быть и другие варианты. В частности, для изучения микрокомпонентов часто применяется метод с сорбционным концентрированием их на активированном угле, дитизоновый метод определения "суммы металлов" и т.д.

- 62 -

Таков комплекс работ на эксплуатационной скважине. На других водопунктах этот комплекс может быть уменьшен или расширен. Это определяется как программой работ, так и типом водопунктов. Так, из наблюдательной скважины с глубоким уровнем подземных вод, где проведено желонирование и отбор проб возможен только из желонки, бессмысленно отбирать "герметичную" пробу, определять кислород и т.п.

3.3.3. Изучение качества воды по площади

Изучаться по площади должен основной (основные) эксплуатационный горизонт и смежные с ним нижележащий и вышележащий водоносные горизонты, а также грунтовые воды. Практически это означает, что должны быть изучены все водоносные горизонты, начиная от грунтового и кончая тем, который подстилает наиболее глубокий из эксплуатируемых горизонтов. А в местах закачки промышленных стоков необходимо изучать и более глубокие горизонты.

Для каждого из исследуемых горизонтов должно быть изучено распределение концентраций характерных компонентов, установлен геохимический тип вод в естественных условиях и в условиях загрязнения (один или несколько типов), выделены гидрогеохимические аномалии, в том числе техногенные. Получение такой гидрохимической информации – это весьма трудоемкий и, в сущности, главный процесс в изучении загрязнения подземных вод.

Основой всего является работа на водопункте – гидрогеохимическое опробование (рассмотренное в предыдущем подразделе и в главе 4) с последующими аналитическими определениями. Геохимические типы вод выделяются по признакам, указанным в подразделе 1.3; при этом используются в первую очередь главные обобщающие геохимические характеристики состояния подземных вод – Eh и pH, а также вещества, влияющие на окислительно-восстановительную характеристику подземных вод: кислород, железо, сульфидная сера, органические вещества. Эти показатели в основном относятся к ОП, определяются или непосредственно на водопункте, или в полевой аналитической лаборатории и должны выполняться на возможно большем числе водопунктов. В дальнейшем на детализационной стадии

- 65 -

работы (если таковая будет) выделенные геохимические типы загрязненных вод будут детализированы в отношении реально присутствующих в них и возможных других компонентов состава.

Детальность (густота) опробования определяется изменчивостью состава вод по площади, что, в свою очередь, зависит от природных условий и особенно от наличия и характера источников загрязнения. Характеристика вод должна быть получена в зоне влияния каждого из реальных или потенциальных источников загрязнения, а также вне зон загрязнения. Следует, по возможности, решать эти вопросы путем опробования существующих водопунктов. Располагать точки опробования следует с учетом гидродинамических зон и структуры потока. Под структурой потока понимается /13/ совокупность таких его характеристик как размерность (одно-, двух- или трехмерный), соотношение в потоке "чистой" и "загрязненной" составляющих (насколько это возможно), скорость потока и его расход. Выбор точек заложения разведочных скважин производится обычно не только для гидрогеохимических исследований, но и для опытно-фильтрационных работ, изучения режима и т.д.

3.3.4. Изучение качества воды по мощности горизонта

Обычно изменения качества воды по мощности горизонта незначительны и ими можно пренебречь. Однако в непосредственной близости от источников загрязнения и при фильтрационных неоднородностях горизонта концентрация компонентов в вертикальном разрезе существенно меняется. Эти изменения происходят как в результате привноса вещества (конвективным или диффузионным путем), так и в результате фазовых переходов в системе вода - порода при изменении Eh - pH условий.

Для консервативных компонентов и при одинаковой плотности чистой (естественной) и загрязненной воды в изменении её состава по мощности пласта могут быть, как показывает опыт, три основных случая:

- закономерное, однонаправленное изменение концентрации каких-либо компонентов по разрезу, обычно уменьшение сверху вниз;

- 64 -

такое распределение характерно при локальном поверхностном источнике загрязнения и для однородного по проницаемости разреза, при преобладании конвективного переноса над диффузионным и эпидиодическим или не очень длительном во времени загрязнении;

- разнонаправленное изменение компонентов по разрезу, например, медленное возрастание (снизу вверх) концентраций одного или нескольких компонентов в верхней половине разреза, резкое увеличение концентраций в середине горизонта и практически неизменное (фоновое) содержание в нижней части; такое распределение говорит, скорее всего о том, что на данном участке горизонт загрязняется в основном конвективным переносом по наиболее проницаемому слою в средней части горизонта, кроме того, загрязнение вероятно происходит и путем перетекания из вышележащего горизонта, и по-видимому, процесс загрязнения здесь не особенно длительный;

- примерно одинаковое изменение концентраций нескольких показателей качества по сравнению с фоном во всех частях разреза, что свидетельствует скорее всего о большой длительности процесса загрязнения и о равномерной проницаемости разреза.

Другая картина имеет место при разной плотности воды естественного потока и поступающей загрязненной воды и их дальнейшей совместной фильтрации. Наряду с перемешиванием в результате фильтрационной дисперсии и диффузии в этом случае присутствует еще и гравитационный эффект; в результате этого изоконцентраты, например, от источника загрязнения, находящегося внутри потока, могут иметь форму конуса, ось которого наклонена вверх или вниз в зависимости от меньшей или большей плотности загрязняющей жидкости в сравнении с пластовой водой /26/. Подробно этот вопрос рассмотрен также в работе /27/.

Изучение состава воды по вертикали в пределах одного горизонта представляет собой непростую в методическом отношении задачу. Обычно её решают с помощью бурения разведочных скважин ударным способом /28/. Если опробуемый водоносный горизонт представлен рыхлыми отложениями, пробы воды отбираются по мере проходки и обсадки, из-под башмака колонны, после извлечения двух-трех объемов столба воды в скважине. Примерный интервал опробования -

- 66 -

через 1-2 м. Если опробуемый горизонт представлен скальными трещиноватыми породами, которые проходятся без обсадки, пробы воды отбираются в процессе проходки, с помощью тампона, изолирующего призабойную зону от вышележащих вод. В этом случае отбору пробы должна предшествовать оттартовка двух-трех объемов воды из колонны тампона.

Для более надежного послонного изучения качества воды, особенно, если предполагаются режимные наблюдения, следует устраивать кусты скважин с этажным расположением фильтров. Поскольку такие работы довольно дорогие и трудоемкие, места заложения кустов надо тщательно обосновывать. В общем случае они должны располагаться по классической схеме: близ очага загрязнения, по главной линии тока и в местах разгрузки (естественной или искусственной). Кусты желательно использовать в комплексных целях, например для оценки миграционных параметров и т.д.

3.3.5. Изучение изменений химического состава во времени

При сравнительно непродолжительных работах по изучению загрязнения на конкретных объектах (обычно от нескольких месяцев до 1-2 лет) представляется возможным выявить лишь картину загрязнения на определенный момент развития процесса. Весь же процесс могут дать только длительные наблюдения, в том числе - за предшествующие годы.

Обычно по участку исследований имеются некоторые данные о качестве воды за предыдущий период, хотя они, как правило, разрозненные и не всегда достоверные. Анализ этой информации с целью выявления временных и пространственных закономерностей должен выполняться. При этом необходимо помнить о не всегда высокой достоверности прошлых анализов (из-за объективных и субъективных ошибок) и о возможном "выявлении", в связи с этим, мнимых закономерностей и аномалий.

Реальные изменения качества воды во времени под влиянием техногенеза могут происходить двояко /4,8/: разнонаправленно, беспорядочно, вокруг некоторого среднего положения (иногда эта

- ∞ -

беспорядочность кажущаяся) и однонаправленно, с определенной тенденцией. За время производства гидрогеохимических исследований выявить тенденцию не всегда удастся, если даже таковая имеется. Тем более, следует максимально эффективно использовать период работ. Для этого выбирают несколько характерных водопунктов, типичных по природным условиям, по техногенному воздействию, с правильной и точно известной конструкцией, и на них организуют режимные наблюдения за химическим составом. Перечень определяемых показателей, методика определения и условия отбора должны быть одинаковыми. Примерный перечень показателей тот же, что и при обычных площадных исследованиях, т.е. ОПИ плюс несколько специфических определений. Частота опробования может быть различной, но во всяком случае значительно большей, чем при обычных режимных наблюдениях, например, раз в декаду или ежемесячно. Если наблюдения ведутся на эксплуатационной скважине, то необходимо соблюдать время отбора в зависимости от режима работы скважины, например, через час после включения насоса.

Должны также максимально использоваться длительные откачки, проводимые для получения гидродинамических характеристик. При таких откачках, продолжительностью десять и более суток, даже ежесуточные анализы (а еще лучше – несколько раз в сутки) могут дать определенный материал. Наблюдения при откачках осуществляются независимо от того, чем они производятся. Если откачка выполняется погружным насосом или штанговым насосом (за исключением случаев "на хруп"), то определять в воде можно все компоненты, включая pH и Eh ; если откачка проводится эрлифтом или водоструйным насосом, то определять элементы с переменной валентностью, микроэлементы, а также pH и Eh нецелесообразно, но можно определять консервативные показатели: хлориды, сульфаты и др., а также общую минерализацию и общую жесткость. Кроме достоверной гидрохимической характеристики горизонта получаемые данные о качестве могут дать дополнительную информацию о гидродинамических параметрах и об источниках формирования химического состава подземных вод.

Наиболее ценный материал об изменении химического состава во времени дают, конечно, режимные наблюдения. Им посвящена спе-

- 57 -

циальная литература /20 и др./, а в данных "Рекомендациях ..." излагаются лишь некоторые соображения по этому вопросу. Представляется целесообразным все пункты режимных наблюдений по объему и видам гидрогеохимических исследований разделить на три класса /18/:

- 1-й класс водопунктов, на которых выполняется весь комплекс физико-химических и химико-аналитических исследований воды различными методами полевых и лабораторных работ. Водопункты этого класса должны обеспечивать возможность отбора из них воды, соответствующей по составу и свойствам пластовой, давать возможность определять окислительно-восстановительный потенциал, отбирать герметичные пробы и т.п. Таковыми являются действующие эксплуатационные на воду скважины или близкие им по условиям опробования водопункты (см. п.3.3.1);

- 2-й класс водопунктов, на которых могут не выполняться отдельные виды работ и определений, например, Eh, спектральный анализ концентратов, анализ растворенных газов и т.п., но обязательно делается так называемый "общий анализ" (анализ макрокомпонентов) и определение специальных показателей. Перед отбором таких проб обязателен водообмен (естественный или принудительный), допустима прокачка желонированием, а также эрлифтом;

- 3-й класс водопунктов, на которых анализируются несколько характерных консервативных гидрогеохимических показателей, например, 1-2 ОП и 1-2 СП; опробоваться могут любые водопункты, в том числе и без прокачки.

Как показывает опыт исследований, на участках загрязнения, существующих длительное время, по консервативным компонентам обычно можно выделить три зоны. Первая зона, внутренняя, непосредственно связана с источником загрязнения и характеризуется равновесием (при условии гидродинамического равновесия) и наиболее высокими концентрациями загрязняющих компонентов; внешняя граница этой зоны условна и непостоянна, она медленно отодвигается от очага. Вторая зона, примыкающая или концентрически охватывающая первую, характеризуется отсутствием равновесий, концентрации загрязняющих компонентов здесь растут; граница зоны также расширяется. Третья зона, внешняя, характеризуется незначительным и неустойчивым загрязнением, лишь несколько превышающим фон.

- 66 -

Выявление таких зон возможно путем сопоставления гидро-геохимических карт на определенные моменты времени, например, через 10 лет, при наличии соответствующих данных. Однако такой характер развития загрязнения следует иметь в виду даже и при сравнительно непродолжительных работах на объекте загрязнения, например, для размещения разведочных скважин, которые затем могут стать режимными, а также при интерпретации получаемых материалов.

3.3.6. Изучение смежных водоносных горизонтов и других геологических объектов

Наряду с исследованием основного водоносного горизонта изучаются и другие горизонты. Если некоторые из них эксплуатируются, то изучение их качества проводится так же, как и основного горизонта. При этом полезным является выявление и изучение характерных для конкретных горизонтов компонентов, по которым можно в определенной степени идентифицировать тот или иной горизонт. Так, для различных эксплуатационных горизонтов карбона центральной части Московского артезианского бассейна характерными показателями являются сухой остаток, железо, фтор, стронций и др.

Для неэксплуатируемого, смежного снизу горизонта, который не используется в связи со слабой проницаемостью пород, или из-за неудовлетворительного качества воды, или из-за технических сложностей, необходимо установить его качество, возможно даже по одному, наиболее характерному показателю, например, по минерализации. Загрязняющее действие нижнего горизонта на эксплуатируемый связано обычно с естественной некондиционностью его вод. Состав вод горизонта на сравнительно небольшой площади исследований обычно примерно одинаков. Поэтому детальность изучения этого горизонта может быть значительно меньшая, чем основного горизонта.

Что касается качества смежного сверху неэксплуатируемого горизонта, особенно если это грунтовые воды, то здесь исследования должны быть не менее детальными, чем основного горизонта, так

- 69 -

как грунтовые воды наиболее подвержены загрязнению и почти всегда являются питающим горизонтом для более глубоких. Особенно это относится к участкам интенсивной эксплуатации подземных вод, когда переток из верхних горизонтов интенсифицируется.

При загрязнении подземных вод должны изучаться не только водоносные горизонты, но и разделяющие их слои и зона аэрации. Изучение этих объектов более целесообразно на детализационной стадии работ, но возможно и на основной стадии. Как известно, одним из механизмов изменения концентрации вещества по пути движения потока является диффузия его в породы кровли и подошвы (или наоборот), причем диффузия может происходить и в направлении, противоположном градиенту напора. Величина диффузионного потока зависит от коэффициента диффузии и градиента концентраций веществ в пласте и в поровом растворе. Происходящие при этом процессы еще мало изучены, однако можно полагать, что состав порового раствора в разделяющих слоях примерно соответствует составу и содержанию в них водорастворимых солей. Таким образом, изучение разделяющих слоев для рассматриваемых целей заключается (наряду с получением традиционных геологических характеристик: литологического и минералогического состава, мощности, пористости) также в определении содержания в них водорастворимых солей и поровых растворов. Методика этих исследований изложена в соответствующих работах [29,30 и др.].

Такие же исследования необходимы для изучения зоны аэрации как возможном источнике загрязнения и среды для его переноса. Одновременно зона аэрации является и барьером для проникновения загрязнения с поверхности. Защитные свойства её, наряду с литологией и мощностью, определяются поглощающей способностью слагающих пород, изучение которой также является задачей исследований.

3.3.7. Изучение причин ухудшения качества воды в отдельной скважине

При изучении загрязнения подземных вод часто необходимо установить причины ухудшения качества воды в конкретной скважи-

- 70 -

не. Исследование таких случаев является, по сути дела, самостоятельным и практически важным направлением в изучении качества вод. Причин изменения качества воды в скважинах может быть несколько: во-первых, подтягивание вод от очага загрязнения по пласту, во-вторых, перетекание из других горизонтов, чаще всего – из загрязненных грунтовых вод, в том числе в связи с дефектами в конструкции скважины и в-третьих, изменение качества воды без привноса загрязняющих веществ.

Изучение первых двух причин изменения качества воды производится давно и подробно описано, в частности, в работе /28/, в которой рекомендовано проведение кратковременных откачек из обследуемых скважин с возможно более частым определением двух-трех характерных компонентов качества, с детальным анализом положения уровня горизонтов до и после откачки, а также геофизические работы на скважине. В частности, если при откачке на несколько понижений с существенно различающимися дебитами будет происходить уменьшение концентрации загрязняющего элемента с увеличением дебита, это однозначно указывает, что загрязнение происходит только по стволу скважины (в результате коррозии труб, нарушения затрубной цементации и т.п.); если пьезометрический уровень исследуемого эксплуатируемого горизонта выше уровня верхнего горизонта, то, выполнив кратковременную откачку с небольшим понижением (не ниже уровня верхнего горизонта) и получив ту же, что и при эксплуатации, или близкую концентрацию загрязняющего вещества, можно сделать вывод, что загрязнен именно эксплуатационный горизонт и т.п.

Для суждения о возможном изменении качества воды без привноса загрязняющих веществ извне требуются (при исключении первых двух причин) детальные и нередко длительные гидрогеохимические и гидродинамические исследования: изучение возможного изменения окислительно-восстановительной обстановки (например, в результате частичного осушения пластов), исследования форм нахождения интересующих элементов и т.д. Так, например, для установления причин высокого содержания железа в воде эксплуатационной скважины необходимо сначала выяснить источник железа, для чего следует определить содержание двух- и трехвалентных форм железа и

- 71 -

ьн . При окислительной обстановке высокое содержание трехвалентного железа скорее всего обязано своим происхождением материалу фильтра или обсадных труб. Полезным в этом случае для выяснения дальнейшей картины является фильтрация пробы при её отборе и определение железа несколькими методами, подробно изложенными в работе /9/.

Знание причин изменения качества воды в конкретной скважине важно не только для этой скважины, но также много дает для изучения загрязнения всего исследуемого объекта.

3.3.8. Текущая обработка материалов

Она производится с целью корректировки работ в ходе их выполнения и определения достаточности получаемых данных для решения поставленных задач. Материал целесообразно отражать на следующих общих и специализированных картах, составляемых в процессе работ:

- карта фактического материала;
- карта гидрогеохимических зон, уточняющаяся по результатам всех исследований;
- карта концентраций, в изолиниях или по интервалам концентраций; желательно составление нескольких позлементных карт на каждый горизонт, например, карты минерализации, содержания сульфат-иона и т.п.;
- карта защищенности водоносных горизонтов (от загрязнения сверху). Карта может составляться как для первого от поверхности водоносного горизонта, так и для любого другого. В первом случае учитывается литология и мощность зоны аэрации, а также емкость поглощения пород зоны аэрации и, особенно, почвы. Во втором случае, кроме вышеуказанных, учитывается также литология и мощность всех перекрывающих пород /24/;
- карты концентраций характерных компонентов на прошедшие периоды (если есть информация).

Эти и другие возможные карты, как и остальной фактический материал (графики, таблицы), особенно по характеристике качества подземных вод, являются основой для окончательной камеральной

- 72 -

обработки материалов, итогом которой должны явиться две основные карты: гидрогеохимического районирования и прогнозная гидрогеохимическая.

Таково содержание гидрогеохимических исследований на основной стадии изучения загрязнения. Полученные на этом этапе сведения совместно с гидродинамическими и другими данными должны быть достаточными для оценки существующего и вероятного (прогнозного) качества подземных вод, обоснования водоохранных мероприятий, а также для суждения о необходимости дополнительных, детализационных работ и их программе.

3.4. Стадия детальных исследований

Детализационная стадия работ проводится в сложных случаях загрязнения, когда изучение всех условий и особенностей загрязнения, его прогноз требует длительных и тщательных исследований. Такими случаями являются: загрязнение от нескольких разнотипных источников, поступление загрязнения возможно несколькими путями, неизбежны физико-химические процессы в системе "вода - порода" и т.д.

Основной задачей этой стадии является получение информации, необходимой и достаточной для прогноза качества в данных, сложных гидрогеохимических условиях, а также при возможных водоохранных мероприятиях. Для этого должно быть изучено распределение компонентов по установленным ранее геохимическим типам подземных вод, особенно, аномальные содержания и "запрещенные" элементы (или их формы), указывающие на поступление загрязняющих веществ и происходящие или предстоящие геохимические процессы. Должны быть детально исследованы установленные на предыдущих стадиях пространственно-временные и причинно-следственные связи между показателями качества и факторами, их обуславливающими (прежде всего - гидродинамическими), а также отдельных показателей качества между собой. Определены начальные и граничные условия, необходимые для прогнозного моделирования процессов формирования загрязнения. Детально изучаются распределение загрязняющих веществ и их формы вблизи источников загрязнения. Вся информация получается в результате работы на существующих и специально со-

- 73 -

оруженных водопунктах, включающей в себя аналитические определения гидрогеохимических показателей непосредственно на водоис-точниках и отбор проб воды для дальнейших лабораторных определений, подробно описанных при рассмотрении основной стадии исследований, а также в разд.4. При этом для получения максимально достоверного материала отбор проб и последующие химико-аналитические исследования выполняются с возможно большей детальностью и тщательностью; сюда относятся, например, фильтрация при отборе проб через мембранные фильтры, отбор герметичных проб, определение некоторых компонентов различными методами, использование наиболее чувствительных методов анализа и т.д.

В эту же стадию в необходимых случаях должны исследоваться поровые растворы из разделяющих толщ и из пород зоны аэрации. На этой же стадии изучаются характеристики, определяющие миграционную способность наиболее опасных загрязняющих веществ в конкретных геолого-гидрогеологических условиях, такие как коэффициент распределения загрязняющих веществ в системе подземная вода - твердая фаза, константа скорости сорбции, сорбционная емкость пород и др. Методы определения этих показателей, являющиеся по своей сути комплексными опытно-миграционными и физико-химическими, описаны в соответствующей литературе [27,31]. На этой же стадии выполняются при необходимости натурные и лабораторные опыты и расчеты по совместимости природных и сточных вод.

Итогом исследований должен быть прогноз качества подземных вод, выполненный для различных (ожидаемых) условий техногенного воздействия и при различных вариантах водоохраных мероприятий. Для консервативных компонентов прогноз выполняется с помощью гидродинамических моделей, а для неконсервативных - с помощью моделей, учитывающих сорбцию и взаимодействие [12]. В итоге должен быть обоснован оптимальный вариант водоохраных мероприятий.

3.5. Стадия геологического контроля

Исследования на стадии геологического контроля проводятся в случае осуществления рекомендованных водоохраных мероприятий. Их цель - контроль за состоянием вод в результате действия этих

- 74 -

мероприятий и корректировка прогнозов. Основными методами исследований являются режимные наблюдения (см. п.3.3.3, а также /20/), химико-аналитические работы (см. п.3.3.2, подраздел 3.4, а также /10/) и моделирование /8,12/.

3.6. Гидрогеохимические исследования при экстремальных (аварийных) загрязнениях

Рассмотренные исследования касаются преимущественно устойчивого, "стационарного" загрязнения, являющегося результатом обычной хозяйственной деятельности. Такие загрязнения создавались постепенно, распространение их по площади и разрезу и рост концентраций происходили медленно, в течение многих лет и десятилетий. В результате длительного взаимодействия сложилось определенное геохимическое "равновесие" на другом, в сравнении с природным, уровне.

Наряду с таким загрязнением наблюдается и случайное, "незапланированное", происходящее в результате аварий. В настоящих рекомендациях не рассматриваются такие крупные аварии (катастрофы), как Чернобыльская, изучение последствий которых проводится по специальным программам, а имеются в виду сравнительно небольшие случаи, например, прорывы из накопителей, аварии при транспортировке нефтепродуктов и т.п.

Гидрогеохимические исследования в таких случаях имеют свои особенности, связанные со спецификой самого явления, которая заключается в быстрой смене обстановок, резком изменении концентраций веществ, скорости протекания физико-химических реакций. Целью исследований является оценка опасности происшедшего загрязнения для подземных вод и ближайших водозаборов в особенности, а также обоснование неотложных водоохранных мероприятий. Естественно, что в этих условиях все стадии исследования объединяются в одну; при этом, учитывая короткие сроки работ и, как правило, быстро выполняемые водоохранные меры, большое значение имеет четвертая стадия - наблюдения после проведения водоохранных мероприятий.

Специфика собственно гидрогеохимических исследований состоит в следующем:

- 75 -

- аварийные ситуации создаются обычно на поверхности земли или в верхнем слое грунта (зоне аэрации). Поэтому исследуются не только подземные воды, но и грунты;

- площадь загрязнения обычно невелика, поэтому исследования выполняются в крупном масштабе (обычно 1:1000 ~ 1:200);

- более чем в остальных случаях имеет значение обоснование комплекса анализируемых компонентов. Вначале, если не известен конкретный загрязнитель, исследуется широкий комплекс всех возможных веществ и показателей. Затем остаются один или несколько (3-5) наиболее информативных показателей;

- быстрота происходящих геохимических процессов требует быстро производить исследования и относить их к конкретному моменту времени. Так, например, при разливе нескольких железнодорожных цистерн с аммиаком в грунте очень быстро происходит переход аммиачного азота в нитритный, а затем и в устойчивый нитратный. Конечно, желательно знать изохроны всех трех форм азота по площади и разрезу, а это можно сделать только при высокой оперативности работ. Периодичность составления карт изохрон должна быть частой, например ежедневно, отнесенной к определенному часу. Соответственной должна быть и частота опробования и быстрота аналитических определений;

- все исследования необходимо проводить так, чтобы не искажать качество подземных вод и грунтов выполняемыми работами. Это требование справедливо в отношении всех гидрогеохимических исследований, но при столь детальных работах оно еще более необходимо. Это означает, в частности, что проходку скважин следует проводить "всухую", т.е. без промывки и подлива воды, конструкция скважины должна быть такой, чтобы по стволу не мог происходить переток воды и т.д.;

- огромное значение при исследованиях в аварийных ситуациях имеют определения физико-химических параметров грунтов зоны аэрации, например, коэффициента распределения в отношении конкретного загрязняющего вещества. Эти параметры могут определяться как по распределению вещества в грунтах на участке аварии, так и в лабораторных условиях.

Прочие необходимые сведения определяются обычными методами гидрогеологии и грунтоведения. На основании полученных данных

- 70 -

делаются прогнозы о движении загрязнения в зоне аэрации и водоносном горизонте, возможном влиянии загрязнения на близрасположенные водозаборы и водоохраных мероприятиях.

3.7. Некоторые общие вопросы методики гидрогеохимических исследований при изучении загрязнений

Преимственность исследований. В гидрогеохимических исследованиях при изучении загрязнения подземных вод как сравнительно новом направлении гидрогеохимии естественно и широко используются методические положения и приемы, применяемые в более "старых" направлениях; геохимии питьевых вод и поисковой гидрогеохимии /8,13/. Это касается методики отбора проб, методов химического анализа, интерпретации полученных результатов и т.д., основой чего являются общие законы миграции элементов. Широко и успешно применяются такие выработанные многолетней практикой гидрогеохимических поисков и рассмотренные в специальной литературе /13/ понятия и приемы как коррелятивные связи между элементами, геохимические барьеры, гидрогеохимический фон и аномалии, их характеристики (контрастность, мультипликативность и др.).

Классификация объектов исследований по сложности гидрогеохимической обстановки. Все случаи загрязнения подземных вод можно разделить на несколько групп по сложности изучения подобно тому, как делятся месторождения подземных вод при разведке /19/, в зависимости от характера антропогенного воздействия и сложности геолого-гидрогеологических условий.

К первой, простой группе, относятся случаи, когда загрязнение связано с одним источником, загрязняющих компонентов немного (один или два-три), и эти вещества могут считаться консервативными (индифферентными) по отношению к компонентам химического состава природных вод и водовмещающим породам. Контрастность и размеры техногенных гидрогеохимических аномалий невелики, границы зон с различным качеством вод имеют простую конфигурацию в плане и разрезе, а водоносные горизонты приурочены к однородным пористым породам.

- 77 -

Ко второй группе - сложных условий - относятся случаи, когда имеется несколько однородных источников загрязнения, возможны (вероятны) взаимодействия в системах "вода - порода" и "вода - стоки", при существовании нескольких механизмов переноса загрязнений. Границы зон с различным качеством вод имеют сложную конфигурацию, а водоносные горизонты приурочены к неоднородно пористым или равномерно трещиноватым породам.

К третьей группе - с весьма сложными условиями загрязнения - целесообразно относить случаи, когда имеется несколько разнородных источников загрязнения и индивидуальных загрязняющих веществ, неизбежны физико-химические взаимодействия в системах "загрязненная вода - чистая вода" и "вода - порода", контрастность и размеры гидрогеохимических аномалий значительны, границы зон с различным качеством подземных вод имеют сложную конфигурацию в плане и разрезе, а водоносные горизонты приурочены к неравномерно трещиноватым или закарстованным породам.

Отнесение загрязнения к той или иной группе сложности следует проводить так, что, если хотя бы один признак, например, проницаемость водоносных горизонтов, характеризует это загрязнение как "сложное", относить его надо именно к этой группе. Очевидно, что объем работ, количество стадий и другие особенности гидрогеохимических исследований будут определяться сложностью конкретного объекта загрязнения.

О размещении точек (пунктов) гидрогеохимического изучения загрязнения. Гидрогеохимические исследования, несмотря на всю их значимость при изучении загрязнения, целесообразно выполнять в комплексе с другими исследованиями, прежде всего гидродинамическими. Очевидно, что равномерное изучение загрязнения по территории малоцелесообразно. При других видах гидрогеологических работ, в особенности при съемке, давно уже применяется метод ключевых участков, на которых исследования проводятся более детально, чем на остальной площади. Основным критерием выбора этих участков является их типичность по комплексу природных и техногенных условий. При исследовании загрязнений такой подход также целесообразен, но выбор участков должен определяться не только их типичностью, но и исключительностью. Наиболее детальные иссле-

- 78 -

дования выполняются вблизи источников загрязнения, в "очагах", где процессы изменения качества вод в начальной стадии загрязнения идут наиболее интенсивно. Далее участки детальных исследований целесообразно располагать по направлению вероятного (или известного) движения подземных вод; обычно им является направление от источника загрязнения к водозабору или естественному участку разгрузки (реке, озеру). В общем случае расположение точек и участков опробования должно делаться с учетом гидродинамической схемы, тем более, если для этого бурятся специальные скважины. Если площадь исследований состоит из нескольких гидродинамических зон, то располагать пункты исследования надо в каждой такой зоне, руководствуясь принципом - "от источника загрязнения - к месту разгрузки".

О градациях показателей качества подземных вод. Градации показателей могут устанавливаться по разным принципам. Например, по медицинским показаниям - таковы нормы ГОСТ 2874-82 на питьевую воду или ПДК. Для некоторых показателей границы должны быть "естественными". Так, для окислительно-восстановительного потенциала такой границей, очевидно, будет являться 200 мВ - ориентировочная нижняя граница распространения кислородных вод в около-нейтральных средах. Для тяжелых металлов, обычные содержания которых значительно ниже ПДК, целесообразно использовать их концентрации через половину логарифмического порядка, т.е. концентрации в 3, 10, 30 раз и т.д. превышающие фон или в долях ПДК. Для pH целесообразны градации через 1 или 0,5, для общей минерализации - градации, кратные норме ГОСТ, т.е. 2, 3, 5 г/л и далее, а для минерализации, меньшей 1 г/л, - 0,5, 0,3 г/л. Вообще, градации тех или иных показателей устанавливаются исходя из конкретных условий, определяющих диапазон изменения показателей. Главное, чтобы они оптимально отражали гидрогеохимические условия.

Обоснование постановки работ по изучению загрязнения и их финансирование. Изучение загрязнения подземных вод всё больше входит в практику геологических работ, хотя еще и не является самостоятельным видом. Основанием для их постановки, в том числе и для гидрогеохимических исследований, могут быть заявка водопользователя, просьба контрольных органов (СЭС, Госкомприроды), про-

- 79 -

ектных организаций, плановых и советских органов; могут они проводиться и по собственной инициативе геологических организаций. Со временем изучение загрязнений как важная экологическая задача должно стать постоянной, систематической работой геологических организаций, с образованием в них специальных подразделений, выполняющих эти специфические, геоэкологические исследования.

Финансирование работ целесообразно осуществлять следующим образом. Предварительная стадия работ должна финансироваться обычно за счет госбюджета, поскольку не всегда ясен "виновник" загрязнения, а ущерб окружающей среде очевиден. Основная стадия может выполняться или за счет госбюджета или предприятий-загрязнителей; решение этого вопроса должно определяться в каждом конкретном случае. Третья и четвертая стадии должны выполняться за счет средств организаций, допустивших загрязнение.

4. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ОПРОБОВАНИЕ

Гидрогеохимическое опробование - комплекс приемов и операций для получения достоверных количественных характеристик химического состава и данных о физико-химическом состоянии вод. Рациональная методика опробования должна обеспечивать получение необходимой и достаточной гидрогеохимической информации для решения гидрогеологических задач, в частности, задач оценки загрязнения подземных вод.

Существующие документы, регламентирующие отбор, хранение и транспортировку водных проб (ГОСТы 4979-49, 24481-80), распространяются на воду, отбираемую из источников водоснабжения хозяйственно-питьевых и промышленных водопроводов. Требования этих ГОСТов касаются общих правил отбора и ограничиваются указаниями на чистоту сосудов, материал их изготовления, сроки отбора проб (не ранее чем через 15 мин после спуска воды из пункта отбора) и т.п.

Такие требования не учитывают специфику опробования подземных вод, не отражают особенностей отбора водных проб на определение макро- и микроэлементов, так как не учитывают их поведения

- 80 -

в различных геохимических типах вод. Сказанное относится и к имеющимся в настоящее время методическим указаниям, рекомендациям по исследованию химического состава подземных вод /20,31, 32/. На практике многочисленные, но неверно отобранные пробы, неправильно хранящиеся и проанализированные неточными методами, дают искаженную или недостоверную информацию о химическом составе вод.

Для получения достоверной информации о составе загрязненных подземных вод необходимо провести следующие методические приемы и операции:

- подготовка водопунктов к опробованию (в основном, прокачка скважин);
- фильтрование в процессе отбора проб;
- консервация фильтратов;
- химико-аналитические определения на водопункте.

Указанные операции не всегда выполняются все на каждом водопункте. Так, если опробуется самоизливающая скважина, то не требуется её прокачка; не всегда необходимо фильтрование отбираемой воды и т.п. Крайне важным является соблюдение сроков хранения водных проб до производства химико-аналитических работ в стационарных и полевых лабораториях.

4.1. Подготовка к отбору и отбор проб

Отбор проб воды при гидрогеохимических исследованиях должен производиться так, чтобы определяемые показатели состава и состояния воды как можно более точно соответствовали таковым в пластовых условиях. Основное отличие подземных вод от поверхностных заключается в том, что подземные воды не имеют контакта с атмосферным воздухом или этот контакт ограничен (для грунтовых вод). Поэтому одним из условий правильного гидрогеохимического опробования является по возможности полное исключение контакта пробы с воздухом при её отборе. Если это условие соблюдено, то становится возможным определение всех показателей состава и свойств подземных вод как консервативных, так и неконсервативных, в том числе элементов с переменной валентностью (Fe, Mn и др.), а также

- 31 -

окислительно-восстановительного потенциала. Если же это условие не соблюдается, то достоверная информация о качестве воды может быть получена лишь по ограниченному количеству показателей. По некоторым она будет не вполне достоверной, а такой важнейший показатель, как Eh , определять в таком случае просто нецелесообразно.

Наиболее часто опробуемыми водопунктами являются скважины. Колебания в стволе скважины значений температуры и давления, газонасыщенности вод, часто резко отличных от величин тех же параметров в условиях водоносного пласта, химические и электрохимические взаимодействия воды с материалом обсадных труб, а в верхней части ствола – с атмосферным воздухом, микробиологическая деятельность – все это в совокупности способно изменять истинные кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния вод, изменять их макро- и особенно микрокомпонентный и газовый составы. Гидравлические удары, сопровождающие остановку и пуск погружного насоса, приводят к тому, что со стенок обсадных труб, фильтра, насоса отрываются частицы разных размеров, образуя взвеси и коллоиды. В результате состав и свойства воды в стволе неработающей скважины обычно не соответствуют составу и свойствам воды в пласте.

В процессе работы насоса состав извлекаемой воды приближается к составу пластовой, о чем свидетельствует, например, её осветление, уменьшение концентраций окисного железа (вплоть до аналитического его отсутствия) и др. Поэтому вторым главным требованием правильного гидрогеохимического опробования для водопунктов, в которых не происходит водообмен естественным или принудительным путем (в основном это наблюдательные несамоизливающие скважины), является прокачка, предваряющая собственно отбор проб; при этом прокачка не должна приводить к изменению состава или состояния воды, что, в частности, сильно ограничивает использование эрлифта.

По пригодности для гидрогеохимического опробования и применяемым при этом приемам и методам все объекты опробования (водопункты) разделяются на несколько видов, рассматриваемых далее.

- 82 -

Эксплуатационные на воду скважины. Такие скважины являются наиболее часто опробуемыми водопунктами. Обычно они оборудованы погружными насосами и находятся в периодической работе, в автоматическом или ручном режиме. Продолжительность периодов работы и перерывов зависит от потребности в воде, производительности насоса, "водобильности" водоносного горизонта и т.д. и обычно составляет от долей часа до нескольких часов каждый. Прерывистый режим работы более характерен для одиночных скважин в сравнении со скважинами, работающими в общую сеть.

Отбор проб можно производить после откачки двух-трех объемов столба воды в скважине (спустя 15-20 мин после начала работы насоса). Проба отбирается на устье скважины до поступления воды в водонапорную башню, резервуар или разводящую сеть. Отбор без проведения каких-либо операций допустим для определения консервативных компонентов химического состава подземных вод, к которым относятся хлор, сульфат, натрий, калий, литий, бром, бор, фтор, кремниевая кислота.

При отборе проб на общий химический анализ, анализ неконсервативных и быстроменяющихся компонентов (водорастворенных кислорода и сероводорода, переменновалентных элементов - Fe, Mn, Se, Mo, As и др., в том числе биогенных - азота в форме NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , фосфора), летучих органических соединений, газов и для определения Eh необходимо избегать контакта воды с атмосферным воздухом (даже кратковременного), т.е. производить герметичный отбор пробы. Для этого обычно используют резиновый шланг малого диаметра, в один конец которого поступает вода из скважины, а другой опускают в сосуд для отбора пробы или присоединяют к входному патрубку потенциометрической ячейки (при определениях Eh). Как правило, на устье скважины на напорном трубопроводе имеется кран для отбора водных проб (наличие такого крана предусмотрено техническими условиями на сооружение эксплуатационных скважин), непосредственно на который надевается конец шланга. Если кран отсутствует, то шланг подсоединяют к штуцеру, который предварительно необходимо ввернуть в отверстие из-под манометра; скважину на время замены манометра штуцером следует оставить. Если нет ни крана для отбора воды, ни отверстия для манометра, герметичную пробу можно отобрать из сбросной линии, практически всегда име-

- 83 -

шейся на эксплуатационной скважине. Например, на сбросной линии устанавливают заранее приготовленный "глухой" фланец с вваренным в него патрубком.

Сосуд для герметичного отбора (большая часть - это обычная бутылка) полностью наполняют исследуемой водой; при этом конец водоподводящего шланга должен быть опущен до дна сосуда. После 8-10-ти кратного обмена воды в сосуде шланг медленно вынимается, а сосуд плотно закупоривается пробкой без пузырька воздуха. Для этого пробку постепенно вдавливают в горлышко сосуда, с предварительно опущенной в неё тонкой чистой экранированной проволокой или леской, которую затем вынимают; пробку фиксируют бандажем. Можно использовать также другие сосуды, исключающие контакт с воздухом при отборе и хранении пробы, например, коническую колбу с резиновой пробкой и пропущенными через пробку вводной и выводной трубками, с короткими резиновыми шлангами и зажимами на них (рис.8,а).

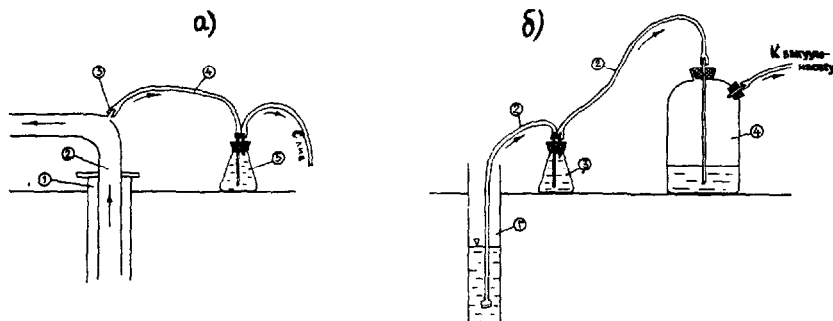


Рис.8. Схема герметичного отбора пробы:

- а) - обычный отбор (без вакуумирования): 1 - оголовок скважины; 2 - водоподъемная труба; 3 - кран (штуцер); 4 - гибкий шланг; 5 - сосуд для герметичного отбора пробы
б) - отбор с вакуумированием: 1 - скважина; 2 - вакуумные шланги; 3 - сосуд для герметичного отбора; 4 - вакуумируемая емкость

- 64 -

Эксплуатационные скважины нередко "воздушат", т.е. динамический уровень в них понижен настолько, что насос при работе вместе с водой захватывает и воздух. Свидетельством этого служат колебания стрелки манометра, изменения силы тока электродвигателя насоса (по показаниям амперметра на электрическом щите) и пузырьки воздуха в подаваемой воде. Иногда это нежелательное для опробования явление можно прекратить. Прикрывая для этого заглушку на выводной линии, уменьшают производительность насоса, что приводит к повышению динамического уровня и прекращению захвата воздуха.

В ряде случаев отбор водной пробы сопровождается фильтрованием исследуемой воды или отбор сопряжен с консервацией; способы отбора с фильтрованием и консервацией рассмотрены в подразделах 4.4 и 4.5.

Наблюдательные самозливающие скважины. Такие скважины наиболее удобны для гидрогеохимического опробования. Отбор водных проб из них осуществляется так же, как из эксплуатационных на воду скважин. При слабом напоре производит сифонирование с помощью воронки с надетым на неё шлангом. Воронку опускают в скважину на глубину 0,5-1 м, и из шланга отбирают водную пробу так же, как при опробовании эксплуатационных скважин.

Наблюдательные несамоизливающие скважины. Эти скважины, наряду с эксплуатационными, являются самым распространенным видом водопунктов, на которых выполняется гидрогеохимическое опробование. По условиям опробования их можно разделить на две группы: скважины с неглубоким и скважины с глубоким уровнями.

Скважины с неглубоким уровнем (до 5-6 м от поверхности земли) пригодны для опробования при любой их конструкции, прокачка может быть проведена механическими и ручными насосами разных типов, возможен отбор герметичной пробы и определение E_h , т.е. может быть произведено полное гидрогеохимическое опробование. В качестве примера на рис. 8,6 показана схема отбора пробы с помощью ручного вакуумного насоса (Камовского). Обязательному сбросу при прокачке подлежат не менее двух-трех объемов столба воды в скважине. Этот объем и время прокачки рассчитывают с учетом глубины и диаметра скважины, уровня воды, производительности насоса. Отбор

- 35 -

проб осуществляется так же, как из эксплуатационных скважин.

Скважины с глубоким (более 6 м) положением уровня, в свою очередь, по способу опробования разделяются на две группы: скважины диаметром свыше 100 мм, допускающим применением погружных насосов, и скважины меньшего диаметра, где прокачка насосами невозможна. В первом случае гидрогеохимическое опробование может быть выполнено в полном объеме и не отличается от опробования эксплуатационных скважин. Во втором случае прокачка может быть выполнена желонированием (тартанием), а отбор проб – желонкой или пробоотборником; гидрогеохимическое опробование в этом случае не может быть полным, так как исключается отбор герметичных проб и делается нецелесообразным определение ΣH . Желонирование лучше производить желонкой типа "стакан", т.е. без нижнего клапана, с тем, чтобы не поднимать и захватывать взвесь, обычно присутствующую на забое наблюдательной скважины. Достоверность гидрогеохимической информации при таком опробовании ограничена результатами определения консервативных элементов.

Использование эрлифта для прокачек и опробования скважин возможно только для определений консервативных элементов и принципиально неприемлемо при отборе водных проб на общий химический, газовый, бактериальный анализ, анализ неконсервативных компонентов, органических веществ. Это определено нарушением карбонатного равновесия вод, их кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний при нагнетании воздуха, при котором может резко изменяться (как в сторону завышения, так и понижения) величина жесткости воды, величины рН и ΣH , концентрации неконсервативных компонентов.

Разведочные скважины. Разведочные гидрогеологические скважины по своей конструкции и назначению бывают различные: от скважин большого диаметра, из которых производится опытная откачка погружными насосами при разведке подземных вод, до наблюдательных скважин минимального диаметра (при кустовых откачках и т.п.). Большая часть разведочных скважин ликвидируется в конце работы, а некоторые передаются для режимных наблюдений. По особенностям гидрогеохимического опробования они в зависимости от своей конструкции могут быть отнесены к одному из описанных выше видов

- 86 -

скважин. Большинство разведочных скважин имеет диаметр 127 мм и менее и сооружается на время какого-либо опыта или на период разведочных работ. Отбор проб из таких скважин не отличается от описанных выше наблюдательных скважин. Если гидрогеохимическое опробование планируется заранее, то конструкция скважин должна обеспечивать откачку (прокачку) погружным или штанговым насосом.

Опробование подземных горных выработок. Основным объектом гидрогеохимического опробования в подземных горных выработках являются скважины (опережающие, разведочные, дренажные и т.д.). Они имеют разный диаметр и конструкцию, могут быть вертикальными, горизонтальными, наклонными и восстающими. К скважинам, в отношении опробования, могут быть приравнены и шпурь. Скважины и шпурь в горных выработках, если они не безводные, являются наиболее удобными для опробования в сравнении с другими водопоявлениями (капёж, зумпфы и др.). Из большинства скважин и шпуров происходит истечение воды, т.е. излив не по всему сечению. В таких случаях для отбора герметичной пробы, а также для измерения Е_h необходимо создать искусственный подпор, применяя простые, в том числе подручные, средства в виде пробки (например, шланг, обмотанный ветошью), которую вставляют в устье скважины (шпура), препятствуя тем самым свободному изливу. Через 5-10 мин свободное пространство в стволе скважины заполняется водой и начинается излив через шланг уже в напорных условиях; излив удобно регулировать зажимом. Слив воду, которая находилась ранее в соприкосновении с воздухом, и еще несколько объемов воды, пробу отбирают герметично обычным способом.

При опробовании капелей, сочащихся трещин и т.п. получение достоверных результатов возможно лишь для консервативных химических элементов.

При опробовании горных выработок, а также систем таких выработок (т.е. действующих шахт и рудников) необходимо опробовать и общий водопиток в выработку или систему, а также общий водосброс. Опробование это производится так, как и поверхностных водопунктов, со всеми связанными с этим замечаниями в отношении достоверности получаемой информации.

Опробование поверхностных горных выработок (канав, шурфов, и т.д.) производится сразу после их проходки и накопления воды

в объеме, достаточном для производства требуемых химико-аналитических определений. Отбор проб из них производится так же, как из поверхностных водных объектов. Достоверность получаемой при этом гидрогеохимической информации ограничена в части результатов определений неконсервативных элементов.

Восходящие источники. Восходящий источник представляет собой обычно субаквальный выход, т.е. грифон ("ключ"), выходящий со дна небольшого естественного или каптированного водоема. Суть гидрогеохимического опробования здесь состоит в том, чтобы захватить "коренную струю" до соприкосновения её с воздухом. Для этого поступают следующим образом. Берут воронку с надетым на её конец длинным (несколько метров) шлангом; находят вблизи родника низкое место, гипсометрически ниже грифона, чтобы можно было отобрать пробу методом сифона; если такого места вблизи источника нет, то делают искусственное углубление, в котором можно поместить сосуд для отбора пробы. Затем помещают воронку над грифоном, выводят шланг, отсасывают из него воздух (т.е. делают сифон) и опускают конец шланга в подготовленный сосуд до его дна, и после наполнения и смены нескольких объемов воды закрывают сосуд герметичной пробкой. Шланг также может быть подсоединен к герметичной потенциометрической ячейке для определения Eh.

Возможен также отбор проб из восходящих источников с помощью вакуума; при этом сосуд для отбора пробы может располагаться в любом месте, в том числе и выше грифона. Для такого опробования необходимо иметь вакуумный насос, вакуумируемый сосуд и вакуумные шланги. Сосуд для отбора пробы также должен быть герметичным, иметь ввод и вывод. Схема отбора при этом выглядит так: опрокинутая воронка – первый вакуумный шланг – сосуд для отбора и хранения пробы (или потенциометрическая ячейка) – второй вакуумный шланг – вакуумируемая емкость (объем которой в несколько раз больше сосуда для отбора пробы) – третий вакуумный шланг – вакуумный насос.

Нисходящие источники. Нисходящие источники по способу их опробования можно разделить на сосредоточенные и рассредоточенные. Сосредоточенные выходы, особенно, если они каптированы, легко могут быть опробованы примерно тем же способом, который описан для

- 88 -

скважин в горных выработках. Рассредоточенный выход, если не делать специальный каптаж, гораздо менее удобен для гидрогеохимического опробования, пробу без соприкосновения с воздухом здесь отобрать зачастую невозможно, поэтому отбираются здесь "обычные" пробы, гидрогеохимическое значение которых ограничено.

Колодцы. Вода колодцев условно может считаться подземной, так как она всегда в той или иной мере азрирована, взаимодействует со стенками колодца (например, с бетонными кольцами), часто содержит несвойственные подземной воде соединения из-за присутствия посторонних предметов (затонувшие ведра и т.п.), а также в результате хлорирования. Тем не менее, опробование колодцев дает некоторую полезную информацию.

Все колодцы условно можно разделить на эксплуатируемые с регулярным отбором воды и неэксплуатируемые. Эксплуатируемые колодцы перед отбором пробы можно не прокачивать, неэксплуатируемые – необходимо прокачать. Особенностью прокачки колодцев является необходимость извлечения большого объема воды. Прокачка может выполняться центробежным насосом, вручную (ведрами) и т.д. Отбор воды после прокачки производится зачерпыванием или пробоотборником. При отборе проб для определения металлов не следует использовать оцинкованные ведра. Достоверность гидрогеохимической информации при опробовании колодцев ограничена результатами определений неконсервативных элементов.

Ручьи. В питании ручьев подземные воды нередко играют доминирующую роль, в связи с чем их гидрогеохимическое опробование проводится довольно часто. В последнее время развитие получают ручьи техногенного происхождения, воды которых служат источником загрязнения.

При опробовании естественных и особенно техногенных ручьев целесообразен отбор проб на их истоке и устье, а иногда и по всей протяженности ручья через определенное расстояние. Отбор проб производят в местах спокойного течения путем зачерпывания.

Химический состав воды ручьев может разительным образом изменяться от истока к устью. Консервативные элементы и соединения могут распространяться почти без изменения миграционных форм и концентраций по всей протяженности ручья; быстроменяющиеся некон-

сервативные компоненты изменяют свои миграционные формы и концентрации. Скорость такого изменения зависит от скорости течения ручья, кинетики приближения химического состава воды к состоянию равновесия при контакте с атмосферой. Наиболее быстро изменяются величина окислительно-восстановительного потенциала (в сторону увеличения), концентрации переменновалентных элементов, которые проявляются в непосредственной близости от истока на расстоянии нескольких метров. Медленнее изменяются величины pH, концентрации и миграционные формы элементов с постоянной валентностью, что отражается на их постоянстве на расстоянии от десятков до сотен метров от истока ручья. Эти обстоятельства следует учитывать при отборе проб и интерпретации результатов опробования.

Поверхностные водотоки и водоемы естественного и техногенного происхождения. Опробование поверхностных водопунктов является прерогативой подразделений гидрометслужбы, госкомприроды, санитарно-эпидемиологических станций, крупных предприятий, оказывающих воздействие на окружающую среду. Однако, учитывая связь поверхностных и подземных вод, её вероятные отрицательные последствия для качества последних в районах техногенеза, опробование поверхностных вод проводят и гидрогеологи. Такое изучение целесообразно еще и потому, что аналитические методы исследования поверхностных и техногенных вод у разных организаций могут быть различными, что затрудняет сопоставление результатов анализа.

Методы опробования рек, водохранилищ, прудов, отстойников и т.п. освещены в гидрохимической литературе. Заметим, однако, что геохимическая обстановка в объеме поверхностных вод может быть весьма различной в приповерхностном слое, на средних глубинах, вблизи дна и в слое ила; возможны различия и по акватории, что необходимо учитывать при отборе проб.

При опробовании техногенных водотоков и водоемов следует иметь в виду, что состав их вод может многократно меняться во времени в зависимости от режима поступления промстоков и метеорологических условий.

4.2. Фильтрация в процессе отбора проб

Вещества в природных водах могут присутствовать в разных формах: истинно растворенной (молекулярной и ионной), коллоидной, взвешенной, в виде эмульсии. Если целью анализа является определение растворенных форм или установление доли каждой формы в валовом содержании элемента (соединения), то собственно отбору водной пробы предшествует фильтрация воды через бумажный или мембранный фильтр. Это вызвано, с одной стороны, высокой сорбционной способностью взвеси и коллоидов (как правило, представленных гидрооксидами железа, марганца, алюминия, карбонатом кальция, глинистыми минералами) по отношению к большинству микроэлементов, что приводит к "уменьшению" их содержания, а с другой стороны, – возможностью перехода значительных количеств элементов в водную фазу при консервации проб кислотами, способными растворять и выщелачивать нерастворенные вещества, что приводит к завышению их содержания.

Вопрос о необходимости фильтрации следует решить до отбора водной пробы. Фильтрация необходима, если визуально вода содержит взвесь. Фильтровать в этом случае достаточно через фильтр "красная лента"; осадок при необходимости также может быть проанализирован. Часто присутствие соединений в твердой фазе трудно установить визуально из-за малого размера. Для их обнаружения анализируют воду на содержание окисного железа, мигрирующего в околонеитральных и щелочных средах преимущественно в виде труднорастворимой гидроокиси. При содержаниях $Fe_{ox} > 0,1$ мг/л вода подлежит фильтрации.

Использование обычных фильтровальных воронок ограничено теми случаями, когда целью анализа воды является определение элементов с постоянной валентностью, стабильных к окислению органических соединений. При анализе вод на содержание переменновалентных элементов для фильтрации целесообразно использовать специальную герметичную воронку, позволяющую избежать контакта воды с воздухом. Такая воронка по своей конструкции представляет собой модифицированный вариант воронки Вихнера, в которой водоприемная

- 91 -

часть снабжена герметичной крышкой и трубками для ввода и отвода воды. Вода из опробуемого водопункта поступает в воронку по шлангу, предварительно присоединенному к трубке для ввода воды; её избыток сбрасывается через водоотводящую трубку. Регулируя зажимом сброс воды, можно создавать дополнительный напор на фильтр.

Для устранения грубодисперсной взвеси бывает достаточно использовать бумажный фильтр "синяя лента", для эмульгированных соединений – фильтр "белая лента". Тонкодисперсную взвесь, коллоидные частицы удаляют фильтрацией воды через мембранные фильтры с диаметром пор не более 0,5 мкм. Установлено, что фильтрация через такие мембраны обеспечивает отделение нерастворимых соединений при анализе в кислородных и бескислородных-бессульфидных водах элементов даже с высоким значением кларков (Al, Fe, Mn, Ti). Эффект прохождения твердых веществ наблюдается и при меньшем размере пор (через ультрамембранный фильтр с диаметром пор 0,1 мкм), но его геохимическая и аналитическая значимость крайне мала. При опробовании сульфидных вод, часто содержащих очень мелкие частицы гидротроилита, необходима фильтрация через мембраны с диаметром пор $\leq 0,2$ мкм.

Доступными являются фильтры чехословацкого производства "Siproz" (№ 6-7 – диаметр пор 0,3-0,46 мкм; № 8-9 – $\leq 0,2$ мкм). Через них возможна только принудительная фильтрация. Её проводят с помощью обычной или описанной выше специальной воронки, установленной в колбе Бунзена, в которой создается вакуум (рис.9). Для его получения удобно пользоваться насосом Камовского, либо водоструйным насосом. Скорость фильтрации пресных вод через фильтр с диаметром пор 0,5 мкм составляет ≈ 100 мл за 4-5 мин; это позволяет получить фильтрат с минимальными потерями концентраций элементов, вызванными возможной аэрацией воды. Если фильтрат необходимо консервировать, то соответствующий консервант перед фильтрацией вносят в колбу Бунзена. После окончания фильтрации воду переводят в сосуд для хранения пробы.

С ростом количества взвеси или органических веществ гумусового, нефтяного ряда время фильтрации многократно увеличивается. В таком случае её проводят в лабораторных условиях непосредствен-

- 92 -

но перед анализом микрокомпонентов из неконсервированной водной пробы.

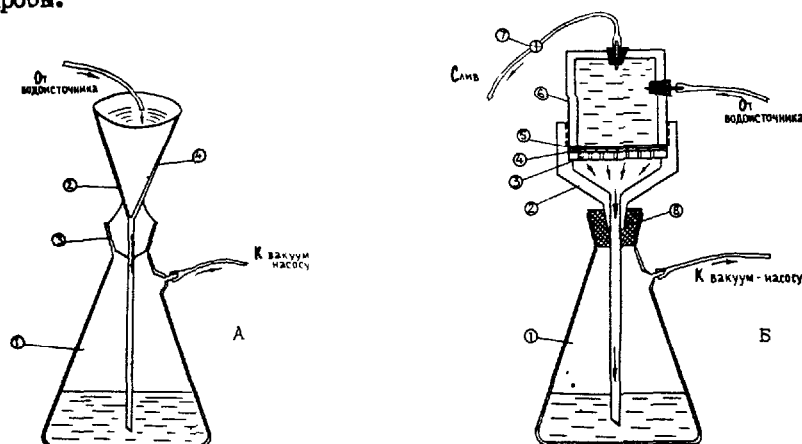


Рис.9. Схема отбора проб воды с принудительной фильтрацией:

А - без герметизации, 1 - вакуумная колба (колба Бунзена); 2 - фильтровальная воронка, обычная коническая или с плоским дырчатым дном (воронка Бюхнера); 3 - шлиф или резиновая пробка; 4 - фильтровальная бумага ("синяя лента" или мембранный фильтр)

Б - с герметизацией (автор воронки - В.А.Щека). 1 - вакуумная колба; 2 - воронка Бюхнера; 3 - пористое дно; 4 - фильтр; 5 - уплотнительное резиновое кольцо; 6 - герметизирующая крышка воронки с трубками для ввода и вывода воды; 7 - регулирующий кран на сливном шланге; 8 - резиновая пробка

4.3. Консервация проб

Обеспечение сохранения водной пробы без изменения исследуемых параметров добиваются использованием специальных консервантов, добавляемых к пробе, или созданием определенных условий. Выбор способа консервации, также как применение конкретного консерванта, зависит от геохимического типа вод, свойств определяемого элемента, особенностей химико-аналитического метода определения. Способы консервации проб для определения тех или иных

- 93 -

компонентов в водах различных геохимических типов отражены в табл.8 разд. 4.4.

В качестве консервантов обычно используют определенное количество кислот, щелочей, биоцидов, добавляемых к исследуемой воде до или после отбора пробы. При некоторых видах анализа водная проба у опробуемого водопункта может быть подвергнута обработке методами экстракции, сорбции, выпариванию и т.д. Иногда на месте отбора необходима фиксация определенных водорастворенных компонентов, для чего к пробе добавляют специальные реактивы (например, при определениях кислорода, сероводорода, углекислоты и др.).

Используемые консерванты должны быть химически чистыми и предварительно проверены на чистоту в холостом опыте. Следует учитывать разбавление воды в отобранной пробе при добавлении консервантов, поэтому предпочтительнее применять их в концентрированном виде.

Некоторые консерванты способны взаимодействовать с содержащимися в воде соединениями. Это определяет, например, возможность использования кислот только для консервации водных проб при отсутствии в них взвешенных и коллоидных частиц. Нельзя применять кислоты и при консервации высокоцветных вод с гумусовыми веществами, которые в кислой среде выпадают в осадок, что может привести к осаждению и элементов-комплексобразователей. В щелочных и сульфидных водах подкисление вызывает изменение их кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний, в результате которого из вод могут выпасть в осадок отдельные микроэлементы. При отборе данных вод на определение содержаний микрокомпонентов, перечисленных в табл.8, следует использовать безреагентную консервацию методом герметичного отбора. Такой способ консервации резко снижает допустимое время хранения пробы до производства анализа, поэтому их следует анализировать как можно быстрее.

Пробы воды для определения органических веществ отбираются в стеклянную посуду. Использование полиэтиленовой посуды может приводить к улетучиванию органических веществ из пробы, загрязнению воды низкомолекулярными примесями, содержащимися в полиэтилене.

- 94 -

Способы обработки проб при анализе органических компонентов, как правило, определяются конечными методами измерений. Так, при определении нефтепродуктов и пестицидов воду на месте отбора экстрагируют или добавляют к ней небольшие порции органических растворителей, которые в дальнейшем используют в качестве экстрагентов. Например, при определении нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии консервацию (экстракцию) чаще всего проводят добавлением четыреххлористого углерода, при определении методом газовой хроматографии – гексана (возможны и другие варианты в зависимости от используемой лабораторной методики).

4.4. Химико-аналитические определения на водопункте

Химико-аналитические определения у опробуемого водопункта необходимы для установления геохимического типа исследуемой воды, получения данных о содержаниях быстроменяющихся показателей её состава, принятия решения о необходимости фильтрации, способе отбора и консервации водной пробы. При этом определяют величины E_h и pH (потенциометрически иономером И-102 или раздельно: E_h – автокомпенсатором электроразведочным АЭ-72; pH – любым переносным потенциометром типа pH 47м; колориметрически pH определяют в диапазоне от 4 до 8 универсальным индикатором, а при щелочной реакции среды pH > 8 – тимоловым синим), анализируют концентрации компонентов потенциалзадающих систем, быстроменяющихся компонентов (табл.8) по колориметрическим экспресс-методикам, принятым в гидрогеохимической практике, с использованием гидрохимических лабораторий "Поиск", "Комар", "Комар-Эко". Анализ некоторых компонентов может быть проведен соответствующими ион-селективными электродами, а также с помощью переносных ионных хроматографов типа ХИИ-1.

Приведенный перечень определений у исследуемого водопункта является рекомендуемым, разработка полевых высокоточных аналитических методик, соответствующей аппаратуры позволит в будущем расширить его с целью анализа микроэлементов и отдельных органических соединений. Соблюдение правил отбора и консервации водных

- 95 -

проб, сроков их хранения дает возможность аналитических определений быстроменяющихся показателей (кроме E_h) и компонентов в стационарных лабораториях.

Т а б л и ц а 8

Химико-аналитические определения и способы консервации проб при гидрогеохимических исследованиях

Химико-аналитические определения, виды анализа	Геохимические типы подземных вод	Способы консервации	Примечания
Определения E_h , pH , компонентов потенциалзадающих систем (O_2 , Fe^{III} , Fe^{II} , ΣS^{2-}), быстроменяющихся компонентов (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , HCO_3^- , CO_2)	Для всех геохимических типов вод	Не консервируют	Анализ у водопункта
O_2	Кислородные воды	Фиксация соответствующими реактивами	Анализ в лаборатории в течение 1-2 сут
ΣS^{2-} (H_2S^+ , HS^- + S^{2-})	Сульфидные воды		
Определения макрокомпонентов Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ ; микрокомпонентов Li , Ba , B , V , F , SiO_2	Для всех геохимических типов вод	Не консервируют	Анализ в лаборатории в течение 1 мес.
Общий химический анализ	Для всех геохимических типов вод	Безреагентная консервация методом герметичного отбора (исключая быстроменяющиеся показатели и компоненты)	В присутствии взвеси воду фильтруют с использованием герметичной воронки. Хранение проб в холодильнике. Анализ в лаборатории в течение 7 сут
Определения микрокомпонентов Fe , Mn , Al , Be , Ti , Nb , Cu , Zn , Pb , Cd , Hg , As , Sb , Ni , Co , Bi , C_2 , Mo , Se , Te , V , B			
Определение микрокомпонентов W , Nb	Щелочные воды		

- 90 -

Продолжение табл.8

Химико-аналитические определения; виды анализа	Геохимические типы подземных вод	Способы консервации	Примечания
Определение микрокомпонентов Tl, Cd, Pb, As, Sb, Bi, Ni, Co, Ti, V, Fe, Al, Cu, Zn, B	Кислые, около-нейтральные кислородные, бескислородные-бессульфидные воды с низким содержанием органических веществ	Консервация соляной кислотой до $\text{pH} \approx 1$ (3 мл на 1 л воды)	В присутствии взвеси перед консервацией воду фильтруют. Анализ в лаборатории в течение 1 мес.
Определение микрокомпонентов Be, Sr, Pb, Mn, Se, Te, Mo	Кислые, около-нейтральные кислородные, бескислородные-бессульфидные воды с низким содержанием органических веществ	Консервация азотной кислотой до $\text{pH} \approx 1$ (3 мл на 1 л воды)	В необходимых случаях перед консервацией воду фильтруют. Анализ в лаборатории в течение 1 мес.
Определение микрокомпонентов Cr, Hg		Консервация серной кислотой до $\text{pH} \approx 1$ (3 мл на 1 л воды)	Хранение проб в холодильнике. Анализ - в лаборатории в течение 7 сут
Определение NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , (полифосфатов)		Герметичный отбор с консервацией хлороформом (2-4 мл на 1 л воды)	Хранение проб в холодильнике
Определение окисляемости, анализ $\text{C}_{\text{орг}}$	Для всех геохимических типов вод	Консервация ^х) серной кислотой до $\text{pH} \approx 1$ (3 мл на 1 л воды)	Анализ в лаборатории в течение 7 сут
Определение фенолов		Консервация NaOH (4 г на 1 л воды)	Хранение в холодильнике в течение 4 сут

- 97 -

Окончание табл.8

Химико-аналитические определения, виды анализа	Геохимические типы подземных вод	Способы консервации	Примечания
Определение нефтепродуктов	Для всех геохимических типов вод	Экстракция ^{хх)} на месте отбора пробы: - гексаном при анализе методом газовой хроматографии; - четыреххлористым углеродом - при методе ИК-спектроскопии	Срок хранения экстракта до 10 мес.
Определение хлор-органических пестицидов		Добавление экстрагента (гексана или CCl_4) 3-5 см на 1 л воды	То же, до 1 мес.
Определение фосфорорганических пестицидов		Экстракция на месте отбора пробы гексаном	Несколько месяцев
Определение синтетических поверхностно-активных веществ		Экстракция на месте отбора пробы гексаном (или хлороформом, метиленхлоридом)	3 сут
		Консервация хлороформом (2-4 мл на 1 л воды)	8 сут

х) При определении общего органического углерода способ консервации (кислота) зависит от используемого метода.

хх) Применение того или иного экстрагента здесь и далее зависит от используемой методики анализа. Приведены наиболее часто используемые экстрагенты.

- 98 -

4.5. Определение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод

Определение окислительно-восстановительного потенциала основано на электрометрическом измерении разности потенциалов между электродом из индифферентного материала, не участвующего в реакциях окисления-восстановления, и водородным электродом. Использование водородного полуэлемента в качестве электрода трудно осуществимо в полевых условиях и вместо него применяют любой другой электрод с фиксированным значением потенциала.

Основное требование к определению E_h природных вод относится к сохранению их естественного химического, газового, микробиологического состава. Измерения E_h целесообразно проводить только на месте отбора водных проб с использованием специальной аппаратуры (потенциометрической ячейки и переносного потенциометра) при соблюдении определенных правил отбора.

Наиболее совершенной в настоящее время является потенциометрическая ячейка конструкции Г.А.Соломина и М.П.Бейсовой (1973), представляющая собой проточный герметичный сосуд из инертного (например, оргстекла) материала (рис.10). Она состоит из стакана и крышки с резьбовым соединением. На крышке укреплены четыре штуцера с индикаторными электродами и один – с электродом сравнения. При неисправности какого-либо из электродов штуцер с ним выворачивают и производят замену электрода. Для подачи и отвода воды имеются две трубки разной длины; первая опушена до дна ячейки, а отводная заканчивается на нижней поверхности крышки. Оптимальный объем полости ячейки 0,2–0,25 л.

В качестве электрода сравнения используют хлор-серебряный либо каломельный, а при измерении E_h термальных вод – талламидный. Значения потенциалов этих электродов относительно водородного для различных температур приведены в табл.9.

В качестве индикаторных используют в основном отечественные лабораторные электроды из платины (точечный ЭПВ-1, тонкослойные ЭТПЛ-01, ЭТПЛ-2, ЭТП-02), платинированного фарфора (кустарного производства), золота (ЭЗ-01). Конструкция электродов определяет

- 99 -

их индивидуальные особенности, от которых зависит точность, воспроизводимость и быстрота измерений.

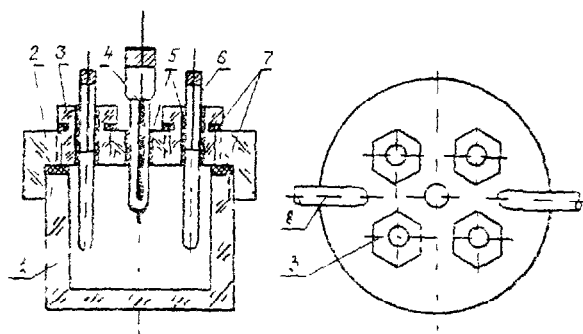


Рис.10. Схема ячейки для измерения E_h подземных вод:

1 - стакан из плексигласа; 2 - плексигласовая крышка; 3 - щупер; 4 - электрод сравнения; 5 - резиновые или хлорвиниловые трубки; 6 - индикаторные электроды; 7 - уплотнительные прокладки; 8 - трубки для ввода и вывода воды

Электрод ЭИВ-I относится к типу гладких платиновых, рабочая часть которых представляет собой наплавленный шарик с поверхностью $\approx 1 \text{ мм}^2$. Малая рабочая поверхность является крупным конструктивным недостатком точечных электродов, так как любое загрязнение может привести к искажению истинных потенциалов и даже к полному выводу электродов из рабочего состояния.

Зарубежные фирмы производят гладкие платиновые и золотые индикаторные электроды в виде пластинок с рабочей поверхностью не менее $0,2 \text{ см}^2$. Такая поверхность обеспечивает получение надежных замеров потенциалов, но при этом имеет место высокая инерционность электродов. Причина этого вызвана адсорбцией газов, неорганических и органических веществ, определяющих потенциал самого электрода. Количество адсорбированного вещества возрастает с увеличением его рабочей поверхности. Высокую инерционность гладких индикаторных электродов исключают, уменьшая общее количество поглощенных компонентов обработкой щелочью (1-2 н

- 100 -

раствор) с последующей промывкой дистиллированной водой или уменьшая возможность их накопления путем использования тонкослойных электродов с большой поверхностью и малым объемом платины. Такими являются электроды марки ЭП.

Т а б л и ц а 9

Потенциалы (Е) электродов сравнения относительно нормального водородного электрода при разных температурах (по литературным материалам)

Тип электро- да	t, °C												
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	
Хлорсеребря- ный	218	213	209	204	198	196	185	173	162	150	139	129	
Каломельный насыщенный КСІ	257	254	251	247	244	241	234	228	220	218	205	197	
Каломельный с концентра- цией КСІ 1,0моль/л ..	288	286	285	284	283	282	279	277	-	-	-	-	
Талламидный	-	-	-	(-570)	(-575)	-	-	-	(-607)	-	-	(-637)	

Тонкослойные электроды изготовляют нанесением слоя платины на поверхность стекла. Однако платиновое покрытие на стекле не является прочным при эксплуатации электродов. Для устранения этого недостатка Г.А.Соломин и С.С.Заводнов (1964) предложили использовать вместо стекла фарфор. Для изготовления электродов применяют фарфоровые стержни диаметром 3-5 мм.

Покрытие фарфора платиной производят специальным раствором для платинирования по рецепту М.С.Захарьевского (1940). 0,5 г платины растворяют в течение 4-20 ч в кипящей царской водке, выпаривают досуха, но не до прекращения выделения КСІ. Сухой, слегка дымящийся осадок растворяют в 10 мл спирта. Спиртовой раствор смешивают с 10 мл насыщенного раствора борной кислоты и затем с 20 мл раствора канифоли. Канифоль предварительно растворяют в горячем

- 101 -

скипидаре и охлаждают, после чего должна получиться вязкая жидкость. Полученный раствор разбавляют равным объемом спирта.

Платинируемую часть фарфорового стержня погружают в приготовленный раствор, а затем подсушивают высоко над пламенем горелки при непрерывном вращении. Постепенно его опускают ниже, до уровня окислительного пламени, в котором нагревают до красного каления. После остывания стержня процедуру повторяют 8-10 раз, нанося тем самым 8-10 слоев платины. Полученные платинированные стержни вместе с токоотводящей медной проволокой с помощью эпоксидной смолы закрепляют в стеклянной трубке. Изготовленный таким образом электрод закрепляют в штупере.

Правильность работы изготовленных электродов проверяют с помощью буферных в окислительно-восстановительном отношении контрольных растворов, приготовленных в соответствии с требованиями ГОСТ 8.450-81 /33/ и охватывавших почти всю положительную часть шкалы E_h .

Измерение величин окислительно-восстановительного потенциала природных вод на месте отбора проводят переносными потенциометрами с питанием от батареек, аккумуляторов. Наиболее удобным является ионметр И-102, с помощью которого можно определить и величины pH. Можно пользоваться также автокомпенсатором электро-разведочным АЗ-72 и некоторыми другими геофизическими приборами.

Заполнение ячейки осуществляется с помощью длинного шланга, соединяющего водоисточник с вводной трубкой ячейки.

Перед началом измерений, для того чтобы исключить влияние кислорода воздуха на величину E_h исследуемой воды, первоначальные её 5-10 объемов пропускают через ячейку и сбрасывают. При этом следует добиться полного удаления пузырьков воздуха из ячейки, с поверхности электродов. Замеры можно проводить в проточном и непроточном режимах; в последнем случае подводящий и отводящие шланги перекрывают зажимами.

Замеры проводят последовательно по 3-4 индикаторным электродам через 10-15 мин до стабилизации значений ЭДС. При этом, если показания одного из электродов резко отличаются от остальных, - они не учитываются. За стабильное принимается такое значение ЭДС, средняя величина которой по всем индикаторным электродам за очередной замер отличается от предыдущего не более чем на 5-10 мВ.

- 102 -

Величина E_h представляет собой алгебраическую сумму из величины ЭДС и потенциала электрода сравнения относительно водородного электрода с учетом температурной поправки. Например, для хлорсеребряного электрода при температуре 10°C $E_h (\text{мВ}) = \text{ЭДС} + 213$.

4.0. Требования к скважинам наблюдательной сети

Существующая наблюдательная сеть скважин, как показывает опыт, часто не отвечает требованиям гидрогеохимического исследования загрязнений. Не говоря уже о малом числе таких скважин и часто случайном их расположении, существующие скважины в большинстве своем не пригодны для гидрогеохимического опробования. Связано это с малым их диаметром, который обычно составляет 89 или 108 мм по наружному размеру или, соответственно, 80 и 99 мм – по внутреннему. Это не позволяет использовать при прокачке и отборе проб погружные насосы со всеми вытекающими отсюда последствиями. Эрлифт, широко используемый в практике гидрогеологических работ, для гидрогеохимического опробования применять не рекомендуется; так же мало эффективны прокачка и опробование скважин с помощью желонки.

Из существующих наблюдательных скважин практически пригодны для гидрогеохимического опробования лишь скважины с глубиной уровня до 5–6 м от поверхности земли, допускающие для проведения откачек использование поверхностных насосов; но количество таких скважин сравнительно невелико.

Другой недостаток существующих скважин – небольшой столб воды и связанная с этим невысокая водообильность (поскольку нельзя создать значительные понижения и тем самым увеличить дебит). Это приводит к тому, что время прокачки таких скважин, требуемое для смены нескольких объемов воды в стволе скважины, существенно возрастает, и уже за время прокачки состав воды в скважине может отличаться от состава воды в пласте.

Исходя из изложенного, скважины наблюдательной сети, на которых будет проводиться гидрогеохимическое опробование, должны удовлетворять следующим техническим требованиям: 1) диаметр,

- 103 -

позволяющий использовать при гидрогеохимическом опробовании погружные насосы. Существующие минимальные габариты насосов - 100 мм; таким образом, минимальный диаметр фильтровой колонны должен быть 127 мм на глубине опробования; 2) столб воды должен быть по возможности больше (не менее 5 м), чтобы при прокачке не поднималась взвесь с забоя скважины и можно было создать понижение, обеспечивающее достаточный водообмен.

Изложенные в данных рекомендациях предложения призваны способствовать более целенаправленному проведению гидрогеохимических исследований на конкретных объектах, где произошло или может произойти загрязнение подземных вод, а также и при других работах геозкологического направления. Выполнение рекомендуемых приемов и операций должно обеспечить получение достоверной информации о свойствах и состоянии подземных вод, что позволит давать прогноз качественного состояния подземных вод, наметить конкретные водоохранные мероприятия, управлять качеством подземных вод.

Список использованных источников

1. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. - М., Изд-во стандартов, 1983, - 7 с.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового использования. СанПиН, № 2932-83. - М., Минздрав СССР, 1983, - 61 с.
3. Стандартные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН, № 4630-88. - М., Минздрав СССР, 1988. - С. 69.
4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. - М.: Недра, 1980, - 285 с.
5. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности. - М.: Стройиздат, 1978, - 590 с.
6. Основные свойства нормируемых в водах органических сое-

- 104 -

динений (Белоусова М.Я., Авгуль Т.В., Сафонова Н.С. и др.). - М.: Наука, 1987, - 104 с.

7. Справочник химика. - Т.3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. - Л.: Химия, 1964, - 1008 с.

8. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. - М.: Недра, 1987, - 237 с.

9. Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Закутин В.П. Железо в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. - М., ВИЭМС, 1987, - 55 с.

10. Крайнов С.Р., Закутин В.П., Соломин Г.А. Соединения азота в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. - М., ВИЭМС, 1989, - 66 с.

11. Крайнов С.Р., Фойгт Г.Ю., Закутин В.П. Геохимические и экологические последствия изменения химического состава подземных вод под влиянием загрязняющих веществ. Геохимия, 1991, № 2. С. 198-216.

12. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под редакцией С.Р.Крайнова. - М.: Недра, 1988, - 254 с.

13. Колотов Б.А., Крайнов С.Р., Рубейкин В.З. и др. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. - М.: Недра, - 199 с.

14. Колотов Б.А., Галицын М.С. Оптимизация гидрогеохимических исследований при проведении гидрогеологической съемки. Сов. геология, 1986, № 2. - С. 122-126.

15. Резников А.А., Муликовская Е.И., Соколов И.Ю. Методы химического анализа природных вод. - М.: Недра, 1970, - 488 с.

16. ГОСТ 24902-81. Вода хозяйственно-питьевого водоснабжения. Общие требования к полевым методам анализа. - М.: Изд-во стандартов, 1981.

17. Методические рекомендации по гидрогеологической съемке м-ба 1:200 000. Сост. Соколовский Л.Г. и др. - М.: ВСЕГИНТЕО, 1983, - 105 с.

18. Галицын М.С. Гидрогеохимическое изучение загрязнения подземных вод при региональных гидрогеологических исследованиях // Методы региональных гидрогеологических исследований.

- 105 -

Сб. науч. тр. ВСЕГИНГЕО. - М., 1990. - С. 51-60.

19. Инструкция по применению классификации эксплуатационных запасов подземных вод к месторождениям питьевых и технических вод. Утв. ГКЗ СССР 19 января 1984 г. Изд. ГКЗ СССР. - М., 1985.

20. Методические рекомендации по организации и ведению мониторинга подземных вод (изучение химического состава подземных вод). Сост. Лапшова Л.П., и др. / Под редакцией В.М.Гольдберга, М.С.Галицына. - М.: ВСЕГИНГЕО, 1985, - 76 с.

21. Справочник укрупненных сметных норм (СУСН) на геолого-разведочные работы. - Вып. 2. Гидрогеологические и инженерно-геологические работы. - М.: Недра, 1984.

22. Методические рекомендации по контролю за охраной подземных вод. Сост. В.М.Гольдберг и др. - М.: ВСЕГИНГЕО, 1976, - 52 с.

23. Методические рекомендации по выявлению и оценке загрязнения подземных вод. Сост. В.М.Гольдберг и др. - М.: ВСЕГИНГЕО, 1988, - 76 с.

24. Гольдберг В.М. Взаимосвязь загрязнения подземных вод и природной среды. - М.: Гидрометеомат, 1987, - 248 с.

25. Основные направления и задачи гидрогеохимических исследований в связи с производственно-хозяйственной деятельностью человека // Проблемы гидрогеохимии и промышленные рассолы. - Минск, Наука и техника, 1983. - С. 81-86.

26. Самсонов Б.Г., Грабовников В.Ф., Рубейкин В.З. и др. Формирование ореолов рассеяния вещества в подземных водах по данным физического моделирования. Экспресс-информация ВИЭМС, сер. гидрогеология и инженерная геология. - М., 1975. - С. 19-30.

27. Бочевер Ф.М., Лапшин Н.Н., Орадовская А.Е. Защита подземных вод от загрязнения. - М.: Недра, 1979, - 254 с.

28. Минкин Е.Л. Исследование и прогнозные расчеты для охраны подземных вод. - М.: Недра, 1972.

29. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. - М.: Изд-во МГУ, 1962, - 491 с.

30. Богомолов Г.В., Красницева В.В. Перовые растворы и методы их изучения. Вестник АН СССР, 1967, № 4.

- 106 -

31. Рекомендации по проведению гидрохимического опробования и физико-химических исследований для оценки загрязнения подземных вод. - М.: Стройиздат, 1986, - 32 с.

32. Временные методические указания по производству химико-аналитических исследований при поисках и разведке подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Сост. Соколов И.Ю. и др. М.: ВСЕГИНГЕО, 1976, - 14 с.

33. ГОСТ 8.450-81. Шкала окислительных потенциалов водных растворов. - М.: Изд-во стандартов, 1981.