

УДК 502.12+543.242.3

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В РАЙОНЕ ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

Доц. Степин С.Г., студ. Сурков А.В.

УО «Витебский государственный технологический университет»

ОАО «Гомельский химический завод» (ГЗХ) – ведущий белорусский производитель комплексных фосфорсодержащих минеральных удобрений. Завод расположен на водоразделе рек Сож и Уза. Территория, прилегающая к предприятию, представляет собой пологоволнистую местность. В южной части она заболочена, расчленена мелиоративными канавами и прудами, в северной – занята сельхозугодиями.

Вблизи завода расположен ряд населенных пунктов: деревни Залипье, Рандовка, Восток, Прибор, Урицкое, Красное, Новая Буда, Борок, Красный Маяк, Красный Богатырь, Пролетарий, Мичуринская и северо-западная окраина Гомеля с крупным водозабором «Юго-западный».

Негативным результатом работы предприятия является образование больших отвалов фосфогипса. Их складирование производится на открытый грунт без всяких защитных мероприятий. В настоящее время отвалы фосфогипса занимают площадь более 500 га, их высота превышает 100 м, а масса достигла более 25 млн. т. с ежесуточным приростом примерно в 1 тыс. т. Из-за них происходит минерализация подземных вод, токсичное загрязнение территорий на больших расстояниях. В солевом составе отвалов 97,0–97,2 % составляет гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), остальное приходится на фосфаты железа, фосфаты алюминия, ортофосфорную кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,5 – 1,5 %, фтор-силикаты калия и натрия, фториды кальция. Отвалы могут содержать мышьяк, стронций, уран и редкоземельные металлы.

Под большим давлением из отвалов отжимается кислый раствор («рапа»), содержащий в максимально высоких концентрациях сульфаты, фосфаты, фториды. Этот раствор вместе с поверхностными стоками атмосферных осадков скапливается посреди отвалов, образуя техногенный водоносный горизонт, содержащий агрессивные сильноокислые минерализованные воды сульфатного, сульфатно-фосфатного и фосфатно-сульфатного натриевого состава. К настоящему времени в грунтовом водоносном горизонте под отвалами фосфогипса и цехами завода сформировалась зона загрязнения длиной 3,2 км и шириной до 1,7 км (по изолинии минерализации воды 1,0 г/дм<sup>3</sup>). При этом минерализация грунтовых вод составляет 8,3–31,5 г/дм<sup>3</sup>, содержание сульфат-иона в загрязненных водах достигает 2,5 г/дм<sup>3</sup> и более, фосфатов – 13,2 г/дм<sup>3</sup>, фтора – 38,0 мг/дм<sup>3</sup>, то есть ПДК по фтору превышена до 50 раз, по сульфатам до 10 раз, по фосфатам до 7 раз. Подморенный водоносный горизонт загрязнен на площади 1,9×0,75 км (по изолинии минерализации воды 1,0 г/дм<sup>3</sup>). Концентрация сульфатов там составляет 0,5–4,0 г/дм<sup>3</sup>, фосфатов – 4,3–11,2 мг/дм<sup>3</sup>, фтора – 3,4–72,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Специфический запах воды в скважинах на территории промышленной площадки ГЗХ позволил сделать предположение о присутствии сероводородного загрязнения подземных вод (следует отметить, что, согласно мониторинговым наблюдениям до середины 1980-х годов, признаков сероводородного загрязнения подземных вод в районе ГЗХ не фиксировалось).

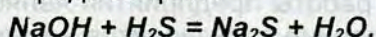
Сульфиды, сернистые соединения и другие восстановленные формы серы не являются типичными и постоянными компонентами подземных вод. Однако при определенных условиях сероводород и сульфиды могут накапливаться в подземной гидросфере в значительных количествах. Области с достаточно высоким содержанием сероводорода могут временами образовываться даже на небольших глубинах. Но и временное накопление сероводорода в подземных водах нежелательно, так как его появление исключает использование последних для хозяйственно-питьевых нужд. В связи с этим наблюдения за появлением сероводорода и сульфидов совершенно необходимы при изучении гидрогеохимического режима подземной гидросферы. Раздельное определение сероводорода и

сульфидов проводится сравнительно редко, хотя и является весьма желательным, а в ряде случаев весьма необходимым.

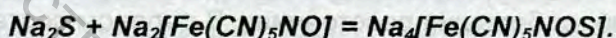
Целью настоящей работы является качественное обнаружение сероводорода и сульфидов и оценка их количественного содержания в подземных водах на территории промышленной площадки ГЗХ и вблизи промышленной зоны.

Отбор проб воды проведен из скважин локального мониторинга, расположенных непосредственно на отвалах фосфогипса (скважина № 19), заболоченных участках и вблизи шламонакопителя (скважины № 3, 32), а также находящихся за пределами отвалов (скважины № 4, 13, 25, 35-1, 31, 151, 152, 156).

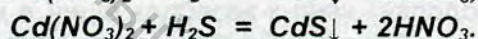
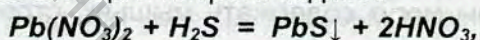
Прямое обнаружение сероводорода и сульфидов оказалось затруднительным из-за наличия в воде сульфат- и фосфат-анионов, маскирующих качественные реакции сероводорода. В связи с этим пробы воды перегонялись при атмосферном давлении до получения 50 – 100 см<sup>3</sup> отгона. Сероводородная кислота собиралась в приемнике, а газообразный сероводород, частично улетучивающийся при перегонке воды, улавливали раствором гидроксида натрия (0,1 моль/дм<sup>3</sup>), находящимся в поглотительной склянке. При этом образовывался раствор сульфида натрия:



Обнаружение сульфида натрия проводили с помощью реакции с 2 % раствором нитропруссид натрия, в результате которой образуется фиолетовый раствор комплексного соединения:



Обнаружение сероводорода в отогнанных пробах воды проводили качественными реакциями с растворами нитрата свинца и нитрата кадмия.



Количественное определение суммарного содержания сероводорода и сульфидов проведено при помощи новой методики иодометрического титрования, разработанной нами. Методика заключается в титровании сероводорода и сульфидов при помощи комплекса иода с поливиниловым спиртом. Комплекс иода с поливиниловым спиртом имеет интенсивную синюю окраску, не изменяет содержания иода при хранении в течение нескольких лет. В отличие от известного способа, не требует применения неустойчивого к бактериальному разложению индикатора – крахмала. Приготовление комплекса йода с поливиниловым спиртом с молярной концентрацией эквивалента йода 0,01 моль/дм<sup>3</sup> осуществлялось следующим образом. В мерной колбе объемом 1 дм<sup>3</sup> смешивают 100 см<sup>3</sup> раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup> прибавляют 450 г 2%-ного раствора поливинилового спирта. Затем доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и оставляют на сутки.

Измерение pH воды проводили при помощи pH-метра милливольтметра pH-150. Оценку ионной силы образцов воды проводили по известной формуле:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n c_B z_B^2,$$

где  $c_B$  — молярные концентрации отдельных ионов (моль/дм<sup>3</sup>),  $z_B$  — заряды ионов.

При проведении расчетов учитывали концентрации ионов кальция, сульфат анионов, катионов водорода и дигидрофосфат анионов.

$$I = 0,5 [C(\text{Ca}^{2+}) \cdot 2^2 + C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2 + C(\text{H}^+) \cdot 1^2 + C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot 1^2].$$

Концентрацию сульфат анионов определяли турбидиметрическим методом, концентрацию ионов кальция считали равной концентрации сульфат анионов. Концентрацию ионов водорода рассчитывали из данных значений pH, концентрацию дигидрофосфат анионов принимали равной концентрации ионов водорода.

Знание значений pH и ионной силы образцов воды позволяет оценить раздельное содержание сероводорода и гидросульфид анионов (таблица) по методике, приведенной в работе.

Таблица – Содержание сероводорода и сульфидов в подземных водах ГЗХ

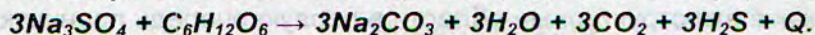
№ Скважины	25	13	3	31	151	152	156	35-1	19	4	32
pH	6,8	7,0	6,9	1,4	6,5	3,5	6,0	7,7	4,2	7,1	5,7
C(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) мг/дм <sup>3</sup>	106	535	2066	1550	1413	1167	565	42	1550	39,6	595
I	0,004	0,02	0,09	0,08	0,06	0,05	0,02	0,00 2	0,06	0,00 2	0,03
C(H <sub>2</sub> S) мг/дм <sup>3</sup>	0,7	0,7	3,7	1,4	1,3	1,1	2,3	0,4	9,4	0,9	45,8
C(HS <sup>-</sup> ) мг/дм <sup>3</sup>	0,4	0,7	3,1	-	0,5	-	0,3	2,1	-	1,2	2,3

Установлено, что содержание сероводорода в подземных водах изменяется от 0,4 до 45,8 мг/дм<sup>3</sup>. Гидросульфид анионы находятся в подземных водах в количестве 0,3 – 2,3 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальное суммарное содержание гидросульфидов и сероводорода наблюдается в скважинах, расположенных вблизи болота (№ 3), и, особенно возле шламонакопителя (№ 32). Значительное количество сероводорода и гидросульфидов обнаружено в воде из скважины на отвалах фосфогипса (№ 19). Меньшее количество сероводорода и гидросульфид анионов присутствует в воде за пределами отвалов и промышленной площадки завода. Сульфид анионы в подземных водах не обнаружены, что объясняется кислотой и близкой к нейтральной реакцией воды (pH 1,3 - 7,7).

Обращает на себя внимание то, что максимальное содержание сероводорода наблюдается в скважине № 32 с уровнем минерализации сульфат ионов 595 мг/дм<sup>3</sup>, в то время как в скважине № 19, содержащей 1550 мг/дм<sup>3</sup> сульфат ионов и в скважине № 3 содержащей 2066 мг/дм<sup>3</sup> сульфат ионов, содержание сероводорода и сульфидов значительно ниже. Массовая доля сероводорода увеличивается с уменьшением pH среды, а содержание гидросульфидов соответственно уменьшается. Можно предположить что, на повышенное содержание сероводорода и сульфидов в воде скважины № 32 оказало влияние наличие торфяного болота расположенного вблизи скважины.

Сероводород и сульфиды не используются на Гомельском химическом заводе и не являются отходами его производства. Их образование может быть объяснено известной концепцией генезиса сероводорода в минеральных водах на территории Беларуси в результате низкотемпературной микробиологической сульфатредукции сульфатных вод.

Появление сероводорода в гидросфере Земли связано в основном с жизнедеятельностью сульфатредуцирующих бактерий. Эти бактерии разлагают органические вещества и сульфаты с выделением углекислого газа и сероводорода согласно упрощенной схеме:



Для бактерий данная реакция играет роль дыхательного акта: отнимая кислород у сульфатов, они окисляют им органические вещества. Выделяющаяся при этом энергия (Q) используется микробами для жизненных процессов. Восстановленная сера выделяется в форме H<sub>2</sub>S, а окисленный углерод – в виде CO<sub>2</sub>. Сульфатредукция протекает только там, где уголь, гумус, торф, битумы и другие органические вещества разлагаются в присутствии сульфатов без доступа свободного кислорода.

Возможно микробиологическое восстановление сульфата кальция за счет метана, который может содержаться в болотном газе на торфяных болотах.

