

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД

С.Г. Стёпин, А.В. Сурков, А.Н. Галкин

Настоящие исследования проводились по заданию 14 «Изучение закономерностей пространственной изменчивости инженерно-геологических условий территории Белоруссии и история их формирований ГПОФИ «Геохимия и геодинамика земной коры Белоруссии как основа минералогических прогнозов и рационального использования недр» – № ГР 20062116 (научный руководитель Галкин А.Н., кандидат геолого-минералогических наук, доцент УО «ВГУ им. П.М. Машерова»).

Гомельский химический завод – ведущий белорусский производитель комплексных фосфорсодержащих минеральных удобрений функционирует с 1966 года.

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» [1].

В гидрогеологическом отношении исследуемая территория представлена несколькими водоносными горизонтами и разделяющими их слабопроницаемыми слоями горных пород, в основании которых залегают выдержанные по мощности и простираются глины келловейского и батского ярусов юры [2, 3].

Негативным следствием работы предприятия является образование больших отвалов фосфогипса. Их складирование производится на открытый грунт без всяких защитных мероприятий [1]. 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 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), остальное приходится на фосфаты железа, фосфаты алюминия, ортофосфорную кислоту (H_3PO_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 сильнокислые минерализованные воды сульфатного, сульфатно-фосфатного и фосфатно-сульфатного натриевого состава. Загрязнение достигло среднеплейстоценового водоносного горизонта. 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/дм³). При этом минерализация грунтовых вод составляет 8,3 – 31,5 г/дм³, содержание сульфат-иона в загрязненных водах достигает 2,5 г/дм³ и более, фосфатов – 13,2 г/дм³, фтора – 38,0 мг/дм³, 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/дм³). Концентрация сульфатов там составляет 0,5 – 4,0 г/дм³, фосфатов – 4,3 – 11,2 мг/дм³, фтора – 3,4 – 72,2 мг/дм³ [1].

Специфический запах воды в скважинах на территории промышленной площадки Гомельского химического завода 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 Гомельского химического завода 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.

Ранее нами было обнаружено высокое содержание сероводорода в пробе воды, взятой в одной из скважин локального мониторинга на территории Гомельского химического завода [4, 5]. В этой связи возникла необходимость определения наличия сероводорода и сульфидов в подземных водах на территории промышленной площадки завода и за ее пределами.

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

С этой целью были отобраны пробы воды из оборудованных на грунтовый водоносный горизонт скважин, расположенных непосредственно на отвалах фосфогипса (скважина № 19), заболоченных участках и вблизи шламонакопителя (скважины № 3, 32), а также находящихся за пределами отвалов (скважины № 4, 8, 13, 25, 35-1, 31, 151, 152, 156).

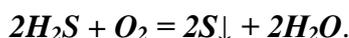
Прямое обнаружение сероводорода и сульфидов оказалось затруднительным из-за наличия в воде сульфат- и фосфат-анионов, маскирующих качественные реакции сероводорода. В связи с этим пробы воды перегонялись при атмосферном давлении до получения 50 – 100 см³ отгона. Сероводородная кислота собиралась в приемнике, а газообразный сероводород, частично улетучивающийся при перегонке воды, улавливали раствором гидроксида натрия (0,1 моль/дм³), находящимся в поглотительной склянке. При этом образовывался раствор сульфида натрия (Na_2S):



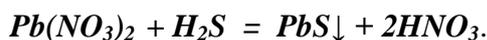
Обнаружение сульфида натрия проводили с помощью реакции с 2 % раствором нитропрусида натрия ($Na_2[Fe(CN)_5NO]$), в результате которой образуется фиолетовый раствор комплексного соединения $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$:



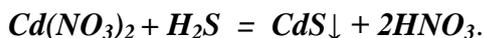
В некоторых случаях уже в конце перегонки в воде появлялась опалесценция, вызванная окислением сероводорода с образованием коллоидного раствора серы.



В связи с этим обнаружение сероводорода проводили сразу после отгонки необходимого количества воды качественными реакциями с растворами нитрата свинца и нитрата кадмия. При добавлении к пробе воды раствора нитрата свинца образуется коллоидный раствор, коагулирующий с образованием черного осадка сульфида свинца, нерастворимого в азотной кислоте:



Реакция взаимодействия сероводорода, растворенного в воде, с раствором нитрата кадмия приводит к образованию коллоидного раствора сульфида кадмия лимонно-желтого цвета, медленно коагулирующего с образованием желтого осадка:



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. При прямом титровании исследуемый раствор приобретает синюю окраску от одной капли титранта, при обратном происходит обесцвечивание синего раствора от одной капли восстановителя.

Приготовление комплекса йода с поливиниловым спиртом с молярной концентрацией эквивалента йода 0,01 моль/дм³ осуществляют следующим образом [6]. Содержимое фиксанала йода количественно переносят в мерную колбу и доводят дистиллированной водой до метки. Из полученного раствора йода с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ при помощи мерной пипетки отбирают 100 см³ раствора и переносят его в мерную колбу объемом 1 дм³. Добавляют в мерную колбу приблизительно 300 см³ дистиллированной воды. В термостойкий стакан помещают навеску 9 г поливинилового спирта, добавляют приблизительно 500 см³ воды, перемешивают, оставляют до набухания и растворяют при нагревании до кипения. Раствор поливинилового спирта охлаждают до температуры 20 °С и смешивают с раствором йода в мерной колбе. Затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на сутки.

Измерение рН воды проводили при помощи рН-метра милливольтметра рН 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/дм³), Z_B – заряды ионов.

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

$$I = 0,5[C(Ca^{2+}) \cdot 2^2 + C(SO_4^{2-}) \cdot 2^2 + C(H^+) \cdot 1^2 + C(H_2PO_4^-) \cdot 1^2].$$

Концентрацию сульфат анионов брали из данных работы [1], концентрацию ионов кальция считали равной концентрации сульфат анионов. Концентрацию ионов водорода рассчитывали из данных значений рН, концентрацию дигидрофосфат анионов принимали равной концентрации ионов водорода.

Знание значений рН и ионной силы образцов воды позволяет оценить раздельное содержание сероводорода и гидросульфид анионов (таблица) по методике, приведенной в работе [7].

Установлено, что содержание сероводорода в подземных водах изменяется от 0,4 до 45,8 мг/дм³. Гидросульфид анионы находятся в подземных водах в количестве 0,3 – 2,3 мг/дм³. 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). Гораздо 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 кислой и близкой к нейтральной реакцией воды (рН 1,3 – 7,7).

Таблица – Содержание сероводорода и сульфидов в подземных водах Гомельского химического завода

№ сква- жины	25	8	13	3	31	151	152	156	35-1	19	4	32
рН	6,8	6,4	7,0	6,9	1,4	6,5	3,5	6,0	7,7	4,2	7,1	5,7
$C(SO_4^{2-})$ мг/дм ³	106	6,4	535	2066	1550	1413	1167	565	42	1550	39,6	595
<i>I</i>	0,004	0,000	0,02	0,09	0,08	0,06	0,05	0,02	0,002	0,06	0,002	0,03
$C(H_2S)$ мг/дм ³	0,7	1,0	0,7	3,7	1,4	1,3	1,1	2,3	0,4	9,4	0,9	45,8
$C(HS)$ мг/дм ³	0,4	0,3	0,7	3,1	-	0,5	-	0,3	2,1	-	1,2	2,3

Обращает на себя внимание то, что максимальное содержание сероводорода наблюдается в скважине № 32 с уровнем минерализации сульфат ионов 595 мг/дм³, в то время как в скважине № 19, содержащей 1550 мг/дм³ сульфат ионов, и в скважине № 3, содержащей 2066 мг/дм³ сульфат ионов, содержание сероводорода и сульфидов значительно ниже. Массовая доля сероводорода увеличивается с уменьшением рН 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.

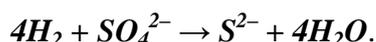
Сероводород и сульфиды не используются на Гомельском химическом заводе и не являются отходами его производства. Их образование может быть объяснено известной концепцией генезиса сероводорода в минеральных вод на территории Беларуси в результате низкотемпературной микробиологической сульфат редукции сульфатных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

Появление сероводорода в гидросфере Земли связано в основном с жизнедеятельностью сульфатредуцирующих бактерий в условиях оптимальной температуры среды 25 – 30 °С, однако «работать» они могут и в более горячих водах, вплоть до 75 – 85 °С. В 1 дм³ пластовых вод количество бактерий достигает 100 000 [8].

Эти бактерии разлагают органические вещества и сульфаты с выделением углекислого газа и сероводорода согласно упрощенной схеме [7]:



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_2S , а окисленный углерод – в виде CO_2 . Сульфатредукция протекает только там, где уголь, гумус, торф, битумы и другие органические вещества разлагаются в присутствии сульфатов без доступа свободного кислорода. Известны также бактерии, окисляющие свободный водород (без участия органических веществ). В благоприятных условиях эти бактерии накапливают до 3 г H_2S в 1 дм³ по следующей реакции [9]:



Возможно микробиологическое восстановление сульфата кальция за счет метана, который может содержаться в болотном газе на торфяных болотах [10]:



ВЫВОДЫ. При помощи качественных реакций впервые обнаружено наличие сероводородного загрязнения подземных вод на территории Гомельского химического завода.

Разработан новый способ определения сероводорода и сульфидов с использованием комплекса иода с поливиниловым спиртом. Впервые проведена количественная оценка содержания сероводорода и гидросульфид анионов в скважинах локального мониторинга.

Установлено, что более высокое содержание сероводорода и гидросульфид анионов наблюдается возле шламонакопителя, на отвалах фосфогипса и вблизи болот. Содержание сероводорода и сульфидов за пределами промплощадки завода незначительно.

Список использованных источников

1. Жогло, В. Г. Особенности создания системы инженерной защиты геологической среды от негативных техногенных процессов в районе Гомельского химического завода / В. Г. Жогло, А. Н. Галкин, А. В. Ковалева // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2009. – № 4. – С. 298-310.
2. Жогло, В. Г. Система численных геофильтрационных моделей верхнего этажа гидrolитосферы юго-востока Республики Беларусь / В. Г. Жогло. – Минск : Ин-т геолог. наук НАН Беларуси, 2001. – 176 с.
3. Жогло, В. Г. Мониторинг подземных вод на водозаборах и экологически опасных объектах юго-востока Беларуси / В. Г. Жогло, А. Н. Галкин. – Витебск : УО «ВГУ им. П.М. Машерова», 2008. – 161 с.
4. Галкин, А. Н. Сероводородное загрязнение подземных вод в районе Гомельского химического завода / А. Н. Галкин, С. Г. Степин, В. Г. Жогло // Инженерные изыскания. – 2009. – № 10. – С. 6-8.
5. Степин, С. Г. Определение сероводорода в природных водах / С. Г. Степин, А. Н. Галкин, Д. В. Романова // Вода, изменение климата и здоровье человека : материалы Междунар. молодеж. форума, Минск, 25-26 ноября 2009 г. / ред. колл: Т. А. Савицкая [и др.]. – Минск : А. Н. Вараксин, 2010. – С. 182-188.
6. Сурков, А. В. Иодометрическое титрование восстановителей комплексом иода с поливиниловым спиртом / А. В. Сурков, С. Г. Степин, И. С. Алексеев // Материалы докладов XLIV научно-технической конференции преподавателей и студентов университета. – Витебск : УО «ВГТУ», 2011. – С. 63-64.
7. Соколов, И. Ю. Таблицы и номограммы для расчета результатов химических анализов природных вод / И. Ю. Соколов. – Москва : Недра, 1974. – 160 с.
8. Крайнов, С. Р. Гидрохимия / С. Р. Крайнов, В. М. Швец. – Москва : Недра, 1992. – 463 с.
9. Перельман, А. И. Геохимия природных вод / А. И. Перельман. – Москва : Наука, 1982. – 154 с.
10. Кудельский, А. О. Очерки по региональной гидрогеологии Беларуси / А. О. Кудельский. – Минск : Беларус. Навука, 2010. – 192 с.

Статья поступила в редакцию 08.06.2012