

УДК 54.168:374.001

Мария Дмитриевна Плотникова

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, Букирева, 15
e-mail: plotnikova-md@mail.ru

Marya D. Plotnikova

Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990

Наталья Александровна Медведева

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, Букирева, 15
e-mail: nata-kladova@yandex.ru

Natalya A. Medvedeva

Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990

Алиса Георгиевна Бортник

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, Букирева, 15,
e-mail: Oscurasangre@gmail.com

Alisa G. Bortnik

Perm State University
15, Bukireva st., Perm, 614990

О ПРИЧИНАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАМУТНЕННОСТИ ВОД В БАССЕЙНЕ РЕКИ ЯСЫЛ

В работе рассмотрена проблема возникновения замутненности вод бассейна реки Ясыл, вызванное вымыванием частиц гипса из карстовой породы. Пробы были отобраны на различных участках бассейна р. Ясыл. Методами рентгенофазового анализа и фотонно-корреляционной спектроскопии установлен состав и размеры частиц дисперсной фазы проб воды в сухом остатке. Проведен мониторинг фазового состава взвешенных частиц и нефтепродуктов, а также установлено взаимовлияние данных параметров. Были обнаружены различные соли жёсткости, а также установлена зависимость обнаружения полуводного сульфата кальция от установления его равновесия с дигидратом. Кроме того, были установлены причины исчезновения замутненности с течением времени.

Ключевые слова: гипс; нефтепродукты; мутность; рентгенофазовый анализ.

ABOUT THE CAUSES OF WATER TURBIDITY IN THE RIVER YASYL

This article considers the problem of turbidity of the waters of the Yasyl river caused by erosion of particles of gypsum from karst rock. Samples were taken at various sites in the river Yasyl. The composition and size of particles of the dispersed phase of water samples in the dry residue were determined by X-ray phase analysis and photon-correlation spectroscopy. The phase composition of suspended particles and oil products was monitored, and the mutual influence of these parameters was established. Various salts of water hardness were founded, depending on the presence of semi-anhydrous calcium sulphate, there is an equilibrium with dihydrate. In addition, the causes of water turbidity disappearance over time have been established.

Key words: gypsum; oil products; turbidity; X-ray phase analysis.

Введение

Усиление влияния нефтедобывающей деятельности на сток рек приводит к тому, что на территории России трудно найти такую реку, гидрологический режим которой находился бы в естественном состоянии [7,8]. Целый комплекс различных воздействий обуславливает как качественные, так и количественные изменения характеристик гидрологического режима больших, средних и в особенности малых рек. Как правило, такое воздействие – отрицательный процесс,

отражающийся на состоянии поверхностных и подземных вод [10]. Важной стороной этого процесса является появление замутненности вод малых рек из-за присутствия взвешенных твердых частиц [6]. Данный фактор необходимо учитывать, т.к. мутность является одним из основных показателей, характеризующих качество воды [5]. Качество воды, в свою очередь, определяет теоретическую возможность её использования в промышленности, в быту, отраслях сельского хозяйства, допустимость сброса водных масс в природные резервуары [13].

Карстологические исследования равновесной неравновесной системы вода/карстующаяся порода показали, что район, где наблюдается замутнение подземных вод в местах их выхода на поверхность,

отнесен к Иренскому району преимущественно гипсового и карбонатно-гипсового карста [4]. Ранее установлено [1], что замутнение вод проявляется во многих родниках, вытекающих из закарстованных сульфатно-карбонатных отложений. Это связано с тем, что происходит формирование трещинно-карстовых коллекторов и прохождение подземных вод через них. Подобные явления наблюдаются в бассейне р. Ясыл, где проводился отбор проб.

Активная добыча нефти в данном районе способствует образованию карстовых пустот, стимулирует развитие природно-техногенных процессов [2], что стимулирует вымывание карбонатных пород, вызывая замутненность воды.

К увеличению замутненности также приводит смешение вод различного состава, что связано с характером миграционных процессов в природных водах [9,12].

Таким образом, целью данного исследования является определение фазового состава взвешенных частиц в пробах воды р. Ясыл, а также установление закономерности между содержанием взвеси и нефтепродуктов в ней.

Объекты и методы исследования

Отбор проб воды р. Ясыл осуществлялся по маршруту, указанному на рис.1 и представлен в виде таблицы (табл.1) с условными обозначениями.

Таблица 1

Реестр проб для анализа взвешенных веществ в воде долины р. Ясыл (02.06.2017)

№	№ площадки	Наименование площадки
1	ПП 1	Родник 1 (Фон)
2	ПП 2 1	Родник 2 (выход загрязненных вод)
3	ПП 2 1'	Родник 2 (пленка)
4	ПП 2 2	Пруд-отстойник у родника 2
5	ПП 2 3	Родник 2 (ниже пруда-отстойника)
6	ПП 2 4	Место слияния родника 1 и родника 2
7	ПП 2 5	Ниже места слияния родника 1 и родника 2
8	ПП 3 1	Родник 3, нисходящий (выход загрязненных вод)
9	ПП 3 2	Пруд-отстойник у родника 3

Подготовку проб для анализа фазового состава осуществляли посредством испарения методом естественной аэрации. Данный способ был выбран исходя из литературных данных об устойчивости сульфатных форм и возможных полиморфных превращений CaSO_4 [16]: ангидрит CaSO_4 , полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и дигидрат или гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения сухого остатка взвешенных веществ производили высушивание 700–1000 мл пробы воды при комнатной температуре в течение 2 недель. Для качественного и количественного фазового анализа полученные после высушивания пробы сухого остатка истирались в ступке, далее навеску пробы помещали в кювету и регистрировали дифрактограмму.

Установление качественного и количественного фазового состава взвешенных частиц проводили с использованием дифрактометра Bruker «D8 AdvanceECO» в $\lambda\alpha$ -Co излучении. Съемку проводили в интервале двойного брэгговского угла 2θ от 10 до 80 градусов с шагом сканирования 0.016° , временем экспозиции 10 секунд в каждой точке, с использованием щели 1 мм. Фазовый анализ выполнялся с применением пакета программ DIF-FRACplus Evaluation Package EVA 12 и базы стандартов PDF – 2 Release 2014 version 2.1402 (International Centre for Diffraction Data).

Определение размера частиц (d) исследуемых проб воды осуществляли с помощью DelsaNano Wesman. В основе измерений размеров частиц лежит метод фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS), основанный на принципе динамического

рассеяния света. Измерение размера частиц осуществляли в ячейке с кварцевой кюветой. Параллельно с измерением размера частиц осуществляли мониторинг размеров частиц в реальном времени, что позволяет судить о стабильности дисперсной системы во времени.

Результаты и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа установлено, что дисперсная фаза (сухой остаток взвешенных веществ) состоит из гидратных форм сульфата кальция: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . Результаты рентгенофазового анализа переведены в табл.2 и табл.3.

Первая площадка (табл.2), соответствующая выходу загрязнения вод (родник 2) находится от фонового источника на незначительном расстоянии ~20 м. Однако, согласно полученным результатам, ее минеральный состав существенно отличается тем, что в пробе появляется значительное количество $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом доля $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и солей жесткости существенно снижается.

Следующая площадка – это пруд отстойник у родника 2, где содержание гипса несколько снижено по сравнению с местом выхода с 75,4 до 62,3 мас.%, что свидетельствует об оседании части сульфата кальция на дно водоема. Необходимо отметить, что на поверхности воды наблюдается нефтяная пленка (рис.2). Имеющаяся в воде взвесь сульфатов способна сорбировать нефть на своей поверхности и седиментировать вместе с минеральными частицами [20].



Рис.1. Маршрут пробоотбора на р.Ясыл



Рис.2. Нефтяная пленка

Таким образом, осадкообразование способствует частичному очищению вод от нефти и одновременно – загрязнению дна водоема. Соответствие уровней загрязненности вод и осадков может быть связано с тем, что вертикальное перемещение сорбированной на взвеси нефти в водоеме происходит быстрее, чем

ее горизонтальный перенос в составе взвеси течениями или диффузией [11].

Следующая площадка – это родник 3, соответствующий выходу загрязненных вод. Обнаружено, что фазовый минеральный состав данной пробы зависит от места отбора воды: непосредственный выход родника из горной породы или при попадании родника в водоем. Так, в первом случае, в пробе был обнаружен гипс (89,1 мас.%), что выше по сравнению со вторым (76,1 мас.%). Содержание карбоната кальция также отличается. При сравнении фазового состава сухого остатка двух прудов-отстойников (родник 2 и 3, соответственно), можно отметить, что в случае пруда при роднике 3 процесс седиментации взвешенных частиц осложнен. Одной из причин может быть температура воды, которая влияет на растворимость гипса [15]. Как известно, в диапазоне от 0 до 30°C, который охватывает большинство природных вод, растворимость гипса увеличивается на 20%, достигая максимума при 43°C [18].

Таблица 2

Количественное содержание фаз, выявленных с помощью рентгенофазового анализа (дата отбора проб 02.06.2017 г.)

Наименование площадки	№ площадки	Фазы и их содержание в пробе, мас.%		
		CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Родник 1 (Фон)	ПП 1	17,9	82,1	–
Родник 2 (выход загрязненных вод)	ПП 2-1	7,4	18,3	6,4
Родник 2 (пленка)	ПП 2-1	62,3	23,0	14,7
Пруд-отстойник у родника 2	ПП 2-2	61,0	20,3	18,7
Родник 2 (ниже пруда-отстойника)	ПП 2-3	88,3	7,3	4,4
Место слияния родника 1 и родника 2	ПП 2-4*	20,5	10,5	2,0
Ниже места слияния родника 1 и родника 2	ПП 2-5	71,8	13,9	14,4
Родник 3, (выход загрязненных вод)	ПП 3-1	89,1	9,0	–
Пруд-отстойник у родника 3	ПП 3-2	76,1	18,3	5,6

* в пробе присутствует 68,7 мас.% – CaSO₄·0,5H₂O

Таблица 3

Количественное содержание фаз, выявленных с помощью рентгенофазового анализа (дата отбора проб 11.07.2018 г.)

Наименование площадки	№ площадки	Фазы и их содержание в пробе, мас.%			
		CaSO ₄ ·2H ₂ O	NaCl	CaCO ₃	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Родник 1 (Фон)	ПП 1	86,9	0,7	4,5	7,9
Родник 2 (выход загрязненных вод)	ПП 2-1	90,3	1,1	4,9	3,7
Пруд-отстойник у родника 2	ПП 2-2	94,7	0,4	2,9	2,0
Родник 2 (ниже пруда-отстойника)	ПП 2-3*	90,6	0,7	4,3	3,4
Место слияния родника 1 и родника 2	ПП 2-4	89,3	-	3,9	6,9
Ниже места слияния родника 1 и родника 2	ПП 2-5	92,4	-	6,5	1,1
Родник 3, (выход загрязненных вод)	ПП 3-1	89,8	0,9	5,2	4,1
Пруд-отстойник у родника 3	ПП 3-2	83,2	2,2	4,9	9,6

содержание SiO₂ – *1,1 мас.% и **3,4 мас.%

При рассмотрении результатов минерального состава сухого остатка проб воды (табл.2 и 3)

установлено, что в образцах фона существенно различается количество гипса: 17,9 мас.% в 2017 г. и

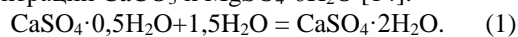
86,9 мас.% в 2018 г. В пробах 2017 г., во всех рассмотренных случаях, доля гипса возрастает по сравнению с фоновым значением, что подтверждается присутствием дисперсной фазы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В свою очередь в пробах за 2018 г. содержание гипса во всех рассмотренных случаях варьируется незначительно по сравнению с фоном. Это говорит о том, что весь гипс находится в растворенном состоянии, а тот гипс, который вымывается родником из горной породы, быстро оседает на дно водоема, о чем свидетельствуют результаты анализа проб донных отложений (рис.4).

Необходимо отметить, что присутствие в пробах карбоната кальция в незначительных количествах, который относится к солям жесткости, свидетельствует о переходе его в сухой остаток из воды. В некоторых пробах также обнаружен песок SiO_2 .

Необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство, в пробе ПП 2-4 (2017 г.) обнаружено, отсутствующий во всех остальных случаях, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Это можно объяснить равновесными явлениями, протекающими в системе:

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрат) или безводный ангидрид CaSO_4 способен к дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и на начальных стадиях может образоваться полуводный гипс (полугидрат гипса) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который растворяется в воде и образует насыщенный раствор [15,17].

Особенность данной площадки (ПП 2-4) – это ее расположение, место слияния двух родников – родника 1 (фон) и родника 2. Это обстоятельство влияет на состав сухого остатка данной пробы. Далее по течению (ПП 2-5) вновь наблюдается существенное содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и исчезновение $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, что связано с гидратацией полуводного гипса при уменьшении ионной силы раствора за счет изменения концентрации CaCO_3 и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14].



В 2018 г. подобного рода равновесных явления (гидратация-дегидратация) не наблюдается, это связано с тем, что изменилось содержание сульфата кальция в фоновом растворе (табл.3).

Важным является тот факт, что пробы 2018 г. были прозрачными по сравнению с пробами 2017 г. Этим объясняется изменение размера дисперсных частиц, влияющее на фазовой состав проб. Было установлено, что размер частиц в пробе ПП 3-1 (2,5-9,7 нм и 18-34 мкм) ниже по сравнению с пробой ПП 3-2 (3,6-6,1 нм и 77-253 мкм). Наличие наноразмерной фазы в обеих пробах придает воде мутность. Присутствие более крупноразмерной фазы дает больший вклад в количественное содержание компонентов при определении минерального состава сухого остатка проб. Нефтепродукты, количество которых в пробах родника 3, согласно анализу воды, колеблется в диапазоне близком к ПДК [3], что выше, чем в пробах родника 2 (табл.4).

Таблица 4

Содержание нефтепродуктов в местах выхода загрязненных вод

Наименование площадки	№ площадки	Содержание нефтепродуктов, мг/дм ³	
		2017 г.	2018 г.
Родник 1 (Фон)	ПП 1	<0,04	0,64
Родник 2 (выход загрязненных вод)	ПП 2-1	<0,04	0,43
Родник 3, (выход загрязненных вод)	ПП 3-1	0,08	0,29
ПДК		0,1	

Следовательно, появление частиц более крупной фазы пруда-отстойника 3 может быть связано с сорбцией нефти на поверхности минеральной частицы [19], благодаря чему происходит ее последующее укрупнение и утяжеление, а затем – оседание. Это подтверждает наличие высокого содержания гипса в пробах донных отложений (рис.3).

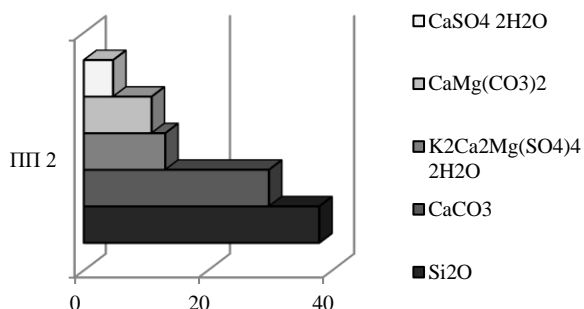


Рис.3. Минеральный состав донных отложений (дата отбора проб 11.07.2018 г.) пруда-отстойника у родника 2 (ПП 2)

О протекании процессов седиментации говорит наличие частиц сульфата кальция в донных отложениях родника 2.

Таким образом, фотонно-корреляционные исследования за 2017 г. позволили определить, что данные водные системы являются седиментационно и агрегативно неустойчивыми, так как преобладающее число частиц имеет размер более 100 нм, а исчезновение замутненности проб воды в 2018 г. вызвано именно этими явлениями. Проведенный мониторинг показал, что увеличение содержания нефтепродуктов в водоеме в 2018 г. и исчезновение замутненности протекают параллельно. В дальнейшем для того, чтобы однозначно оценить связь этих явлений необходимо учесть влияние таких факторов как температура, ионная сила и рН среды.

Библиографический список

1. Бузмаков С.А. Геоэкологическая ситуация в карстовом районе при добыче нефти// В сборнике: Актуальные проблемы экологии и природопользования сборник научных трудов XIX

Международной научно-практической конференции. Российский университет дружбы народов. 2018. С. 145-150.

2. Бузмаков С.А., Хотяновская Ю. В., Андреев Д.Н., Егорова Д.О., Назаров А.В. Индикация состояния экосистем в условиях нефтепромыслового техногенеза // Географический вестник, выпуск 4(47), 2018. С.90-101.

3. ГН 2.1.5.1315-03 или СанПиН 2.1.4.559-96

4. Горбунова К. А., Андрейчук В. Н., Костарев В. П., Максимович Н. Г. Карст и пещеры Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1992. 200 с.

5. Иванов Б.В., Павлов А.К. Косвенный метод определения концентрации взвешенных частиц в водах финского залива (на примере бухты Портовая, Выборгский залив) // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2008. № 7. С. 92-100.

6. Катаев В.Н., Ермолович И.Г. Генезис и состав новообразований в малых реках территорий развития сульфатного карста // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. 2018. № 21. С. 378-385.

7. Красноперова С.А. Мониторинг водных объектов в районе разработки нефтяных месторождений удмуртской республики // Управление техносферой. 2018. Т.1. Вып. 1. С.75-86.

8. Леонов А.В., Чичерина О.В., Семяк Л.В. Математическое моделирование процессов загрязнения морской среды нефтяными углеводородами и их деградации в экосистеме каспийского моря // Водные ресурсы. 2011. Т. 38, № 6, С. 707–732.

9. Лукашенко С. Н., Мухамедияров Н. Ж., Койгельдинова М. Т., Макарычев С. В., Ташекова А. Ж. Общая характеристика физико-химических свойств и элементный состав поверхностных вод ручья Узынбулак // Вестник АГАУ. 2016. №12 (146).

10. Макаренко И.Ю. Сравнительный анализ экологического состояния водоемов, расположенных на территории нефтегазовых месторождений (2006 г.)

// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. №1. С.16-19.

11. Маценко С.В., Волков Г.Г., Волкова Т.А. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов на море и внутренних акваториях. Расчет достаточности сил и средств: методические рекомендации // Новороссийск: МГА им. адм. Ф.Ф. Ушакова, 2009.– 78 с.

12. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наномасштаба к глобальному масштабу. Под редакцией В.И. Свитова. М.: Бином, 2013. 540 с.

13. Тюленев М. А., Лукьянова С. Ю., Папин А. В., Макаревич Е. А. Перенос загрязняющих веществ при фильтрации сточных карьерных вод во вскрышных породах // Вестник КузГТУ. 2011. №2.

14. Хомутов Е. И. Методические особенности определения характеристик сжимаемости загипсованных грунтов с использованием химических реагентов. Красноярск: Сибирский федеральный университет. 2011. 148 с.

15. Arslan, A., Dutt, G. R. Solubility of gypsum and its prediction in aqueous solutions of mixed electrolytes // Soil Science. 1993. N 155 (1). 37–46.

16. Azimi G., Papangelakis V.G., Dutrizac J.E. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions // Fluid Phase Equilibria. 2007. N 260(2) P. 300-315.

17. Demopoulos G.P., Kondos P., Papangelakis V.G. Crystallization and Precipitation. Oxford: Pergamon Press, 1987. P. 231–246.

18. Klimchouk, A. The dissolution and conversion of gypsum and anhydrite. *International Journal of Speleology*, 25: 21-36.

19. Sirotkina E. E., Novoselova L. YU. Materials for adsorption purification of water from petroleum and oil products // Chemistry for Sustainable Development 13 (2005) 359–375

20. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 173 (2000) 1–38

Поступила в редакцию: 21.09.2019 г.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках:

Плотникова М.Д., Медведева Н.А., Бортник А.Г. О причинах возникновения замутненности вод в бассейне реки Ясыл // Антропогенная трансформация природной среды. 2019. №5. С. 45-50.

Please cite this article in English as:

Plotnikova M.D., Medvedeva N.A., Bortnik A.G. About the causes of water turbidity in the river Yasyl // Anthropogenic transformation of the natural environment. 2019. №5. С. 45-50.