Преобразование состава Fe - Mn подземных вод и минералов в водоносном горизонте при подготовке питьевых вод *in situ*

Кулаков В.В.

Институт водных и экологических проблем, Хабаровск, Россия, E-mail: vvkulakov@mail.ru

Бердников Н.В.

Институт тектоники и геофизики, Хабаровск, Россия, E-mail: nick@itig.as.khb.ru

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются биогеохимические техногенные процессы, протекающие при эксплуатации водозабора в районе г. Хабаровска с водоподготовкой питьевых подземных вод и удалением железа и марганца непосредственно в водоносном горизонте с использованием технологии *in situ* (в пласте). На материале керна наблюдательных скважин изучены минеральные изменения, происходящие в зоне биогеохимического реактора. В водоносном горизонте идут естественные процессы разрушения матричных минералов песков – полевых шпатов, пироксенов, сидерита, в меньшей мере – кварца. В подземных водах возрастают содержания Na, K, Al, Ca, Si, которые участвуют в образовании вторичных минералов – глинистых и аморфного кремнезема. Образуются твердые продукты разрушения – микрообломки минералов. Цементирование водоносных песчано-гравийных отложений в процессе геологического развития происходит по всему геологическому разрезу. В зонах биогеохимических реакторов к этим продуктам добавляются окисленные формы железа и марганца, которые вместе с твердыми продуктами разрушения и глинистыми минералами образуют специфический нерас-творимый в кислотах композит, участвующий в коломатже прифилтрового пространства эксплуатационных скважин. Наблюдается формирование вторичного сидерита с увеличением в его составе доли марганца и коррозия полевых шпатов.

Transformation of the composition of Fe - Mn groundwater and minerals in situ treatment of drinking water in the aquifer

Kulakov V.V.

Institute of Water and Ecology Problems, Khabarovsk, Russia, E-mail: vvkulakov@mail.ru

Berdnikov N.V.

Institute of tectonics and Geophysics, Khabarovsk, 680000 Russia, E-mail: nick@itig.as.khb.ru

ABSTRACT. Biogeochemical technogenic processes occurring during the operation of a water intake in the Khabarovsk region with water treatment of drinking groundwater and removal of iron and manganese directly in the aquifer using *in situ* technology (in the reservoir) are considered. Mineral changes occurring in the zone of the biogeochemical reactor were studied using the core material of observation wells. In the aquifer there are natural processes of destruction of matrix minerals of sand-feldspar, pyroxene, siderite, to a lesser extent - quartz. In groundwater, the content of Na, K, Al, Ca, Si increases, which are involved in the formation of secondary minerals – clay and amorphous silica. Solid products of destruction are formed-micro-fragments of minerals. Cementing of water-bearing sand and gravel deposits in the course of geological development occurs throughout the geological section. In the zones of biogeochemical reactors, oxidized forms of iron and manganese are added to these products, which, together with solid products of destruction and clay minerals, form a specific acid-insoluble composite that participates in the colmatage of the screen space of production wells. The formation of secondary siderite with an increase in the proportion of manganese in its composition and corrosion of feldspar is observed.

ВВЕДЕНИЕ

Территория Приамурья входит в провинцию железосодержащих и марганецсодержащих пресных подземных вод Дальнего Востока России. Площади распространения подземных вод с повышенными концентрациями железа и марганца приурочены к артезианским бассейнам и долинам рек, выполненным кайнозойскими рыхлыми осадочными отложениями [3, 15]. Именно с водами этого качества, не удовлетворяющего нормативные показатели для питьевых вод и требующего проведения водоподготовки, связаны все крупные месторождения подземных вод региона.

В области водоподготовки питьевых вод, содержащих избыточные концентрации нормируемых компонентов, единственной безотходной технологией является внутриводопроводная очистка подземных вод, успешно используемая на водозаборах за рубежом и известная более 100 лет [2, 4, 10]. Однако, свое развитие в практике обеспечения населения питьевой подземной водой она получила в 70-е годы 20-го века, когда появилась возможность автоматического управления процессом водоподготовки. В основу технологии обезжелезивания и деманганации подземных вод в водоносном горизон-

те заложена возможность искусственного создания в нем на участках водозаборных скважин гидрогеохимических зон, резко отличающихся по окислительно-восстановительным условиям от природных [1, 5, 8, 9, 14, 16].

При выборе наилучшей доступной технологии водоподготовки строящегося водозабора на Тунгусском месторождении подземных вод для водоснабжения Хабаровска предпочтение было отдано внутриводопластовой очистке, что обосновывалось как результатами специальных технологических исследований, выполненных на месторождении в 1993 – 96 г. г. [1], так и на пилотной установке Тунгусского водозабора в 2007-2011 гг. [9, 10].

В водоносном горизонте при водоподготовке питьевых вод идут процессы разрушения породообразующих минералов с образованием вторичных минералов – аморфного кремнезема, глинистых минералов и вторичного сидерита. Кроме того, образуются твердые продукты разрушения. Они участвуют в кольматаже прищелевого пространства фильтров эксплуатационных скважин. Регенерационные мероприятия приводят лишь к частичному восстановлению удельного дебита скважин [6, 7].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Тунгусское месторождение подземных вод приурочено к водоносному горизонту плиоцен-нижнечетвертичных аллювиальных отложений долины р. Амура. Он развит повсеместно и перекрыт четвертичными аллювиальными и озерно-аллювиальными отложениями мощностью от 6 до 18 м. Водоносный горизонт сложен разнородными песками с гравием и галькой, с прослоями глинистых песков, песчаников и алевролитов. Мощность водоносного горизонта в среднем составляет 60 м. Горизонт перекрыт суглинками и глинами мощностью от 2 до 8 м, а подстилается миоценовыми угленосными отложениями ушумунской свиты.

Водовмещающие породы представлены кварцполевошпатовыми песками с гравием и галькой, отмечаются прослои глинистых песков и алевролитов. В песках присутствует сидерит в виде бурой кристаллической массы, развивающейся в пространстве между песчинками. В целом содержание сидерита увеличивается с глубиной, однако часто он образует линзы и стяжения с содержанием до 40-50 вес.%. Фиксируется также незначительное количество глинистого материала, растительных остатков и аморфного кремнезема [6, 7, 9].

Подземные воды водоносного горизонта имеют минерализацию подземных вод около 200 мг/дм³, по химическому составу воды гидрокарбонатные натриевые. Качество воды со-

ответствует нормативным требованиям, за исключением следующих показателей: запах сероводорода, содержание общего железа (от 12,3 до 28 мг/дм³), марганца (от 0,38 до 1,96 мг/дм³), бария (от 0,077 до 0,164 мг/дм³) и кремния (от 11,2 до 19,3 мг/дм³). Аномальными показателями являются: очень низкое значение pH находящееся в диапазоне 5,9 - 6,1, очень высокая концентрация растворенной двуокиси углерода (CO₂) - 220 - 250 мг/дм³.

Пилотная установка включала 3 эксплуатационных и 14 наблюдательных скважин, а также узел обогащения кислородом и распределения закачиваемой воды. В соответствии с технологией SUBTERRA скважины 1105 и 1106 попеременно работали в режимах закачки и откачки [9, 10]. Эксплуатация пилотной установки осуществлялась с октября 2007 года по сентябрь 2011 года.

На Тунгусском месторождении подземных вод выполняются систематические микробиологические исследования по определению присутствия железомарганцевых бактерий в подземных водах в условиях естественного состояния подземных вод и при техногенных технологических процессах в период работы установок очистки подземных вод в пласте [8].

Для изучения литологических особенностей исходного геологического разреза и биогеохимических зон, формирующихся вблизи эксплуатационных скважин, в 2016- 2017 годах пробурены наблюдательные скважины с полным отбором керна. Было получено 200 проб кернавого материала водоносных грунтов [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

В природных условиях величины pH и Eh являются недостаточно высокими, поэтому для окисления железа и марганца требуется активизация жизнедеятельности микробного сообщества. При искусственном насыщении подземных вод кислородом на участке расположения эксплуатационной скважины увеличивается Eh от 0 (-10 -30) mV до 250-500 mV, а также повышается pH от 6 до 7.0 и более. Обезжелезивание и деманганация воды происходят на границе между твердой и жидкой фазами, здесь осуществляются химическая адсорбция, ионный обмен и микробиологические процессы. Оно происходит за счет образования гидратов окислов и их аккумуляции в биомассе бактерий, прикрепленных на частицах пород.

Было установлено, что за время эксплуатации пилотного комплекса и регулярного насыщения подземных вод кислородом в водоносном горизонте сформировалось высокоактивное иммобилизованное сообщество железомарганцевых

бактерий. За период 2009 - 2011 годов на пилотной установке Тунгусского водозабора при опытно-промышленной эксплуатации удалось получать питьевую воду, соответствующую нормативным требованиям без использования реагентов и строительства дорогостоящих наземных очистных сооружений.

Несмотря на сложное качество исходной подземной воды, уже через месяц работы пилотной установки содержание железа снизилось с 25 – 30 мг/л до 0,01 мг/л. Деманганизация последовала с задержкой по времени [10, 11, 17]. Биогеохимические процессы в пласте в результате регулярного периодического насыщения подземных вод в скважинах пилотного комплекса кислородом через 1,5 года привели к снижению концентраций марганца до 0,01 - 0,02 мг/л при нормативном 0,1 мг/л.

В водоносном горизонте при водоподготовке питьевых вод идут процессы разрушения полевых шпатов, пироксенов, сидерита, в меньшей мере кварца с образованием вторичных минералов – аморфного кремнезема, глинистых минералов и вторичного сидерита [12, 13]. Кроме того, образуются твердые продукты разрушения – микрообломки минералов, которые вместе с первичными глинистыми, вторичными минералами и образующимися в процессе внутрипластового окисления вод окислами и гидроокислами железа и марганца участвуют в кольматаже прицелевого пространства фильтров эксплуатационных скважин.

Выполненными опытно-промышленными исследованиями на Тунгусском месторождении и эксплуатацией 1 секции Тунгусского водозабора с июля 2012 года доказана возможность очистки подземных вод от нормируемых компонентов непосредственно в водоносном пласте до международных норм (железо – менее 0,1 мг/дм³, марганец – менее 0,05 мг/дм³).

Вблизи зон биогеохимических реакторов наблюдается увеличение содержания вторичного сидерита в интервалах выше и ниже расположения фильтра в эксплуатационной скважине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение концентраций Fe и Mn при насыщении подземных вод кислородом непосредственно в водоносном горизонте происходит за счет биогеохимических процессов, формирующих биогеохимические зоны. Исследования подтвердили реальность формирования и функционирования биогеохимических барьеров (зон) на расстоянии до 15-20 м от скважин.

Гидроокислы железа и марганца, образующиеся в зоне биогеохимического реактора, под воздействием природных подземных вод с высо-

ким содержанием CO₂ и низкими значениями pH преобразуются в сидерит. Коллектором в водоносном горизонте перешедших в осадок железа и марганца являются не окислы и гидроокислы, а техногенный сидерит, накапливающийся на периферии реакционной зоны. В то же время количество сидерита внутри зоны биогеохимического реактора, как правило, снижено, а его состав обогащен марганцем. Аморфная кремнекислота дополнительно не образуется в процессе водоподготовки и не вызывает дополнительную кольматацию порового пространства водоносного горизонта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулаков В.В. Процессы изменения качества подземных вод на участках работы установок обезжелезивания и деманганизации в водоносном пласте // Сб. «Проблемы изучения химического состава подземных вод. 6-е Толстихинские чтения». С.-Петербург, 1997. - С. 95 – 102.
2. Кулаков В.В. 100 лет технологии очистки подземных вод от железа в водоносном горизонте (in situ). Матер. 6-го международного конгресса ЭКВАТЭК-2004 «Вода: экология и технология», 1 – 4.06.2004. - М: Часть 1. - С. 173 – 174.
3. Кулаков В.В. Геохимия подземных вод Приамурья // Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН. 2011. - 254 с.
4. Кулаков В.В. Использование внутрипластовой очистки подземных вод от железа и марганца (на примере г. Хабаровск) // Вестник ДВО РАН. № 2 (168). 2013. С. 84 – 89.
5. Кулаков, В.В. Формирование техногенного биогеохимического реактора в водоносном горизонте для получения питьевых подземных вод // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: матер. Второй Всероссийской конф. с международн. участием, г. Владивосток, 06-11.09.2015 г. Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2015. - С. 71–74.
6. Кулаков В.В., Бердников Н.В. Изменение минералогического состава водоносного горизонта при внутрипластовой подготовке питьевых вод // Подземные воды Востока России: материалы Всеросс. Соповещания по подземным водам Востока России (XXII Соповещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с междунар. участием), г. Новосибирск, 18-22 июня 2018 г. / Ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Ин-т земной коры СО РАН, Сиб отд. Росс. Акад. Наук и др.; - Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. – С. 276 – 280.
7. Кулаков В.В., Бердников Н.В., Крутикова В.О., Архипова Е.Е. Природные и техногенные процессы минералообразования в водоносном горизонте Амуро-Тунгусского междуречья // Тихоокеанская геология. 2019, т. 38, № 2. - С. 63 – 72.
8. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М. Биогеохимические аспекты очистки подземных вод Приамурья // Тихоокеанская геология. Т. 27. 2008, № 1. - С. 109-118.

9. Кулаков В.В., Кондратьева Л.М., Херлитциус Й., Тесля В.Г. Формирование биогеохимических зон при подготовке питьевых подземных вод в водоносном горизонте // Подземная гидросфера: Материалы Всероссийского совещания по подземным водам востока России. Иркутск: изд.-во ООО «Географ», 2012. - С.209 – 213.
10. Кулаков В.В., Стеблевский В.И. Перспектива использования подземных вод для водоснабжения г. Хабаровска // Водоснабжение и санитарная техника. 2007, № 6-2. - С. 38 – 41.
11. Рыженко Б.Н., Мироненко М.В., Лиманцева О.А. Равновесно-кинетическое моделирование обезжелезивания и деманганации подземных вод // Геохимия, 2019, т. 64, № 12. – С. 1247-1260.
12. Шварцев С.Л. Роль алюмосиликатных пород в формировании химического состава подземных вод. Сб. Проблемы теоретической и региональной гидрогеохимии. М.: Издат. МГУ, 1979. - С. 115 – 119.
13. Шварцев С.Л. Взаимодействие воды с алюмосиликатными горными породами. Обзор // Геология и геофизика, 1991, № 12. – С. 16-51.
14. Kulakov V.V. Technology of Groundwater Treatment in the Aquifer for Drinking Water Supplies // Proceedings of the 35th IAHR World Congress: The Wise Find Pleasure in Water: Meandering through Water Science and Engineering, September 9-13. 2013. Chengdu, Chine. - P. 432.
15. Kulakov V.V., Fisher N.K., Kondratieva L.M., Grischek T. Chapter 17. Riverbank Filtration as an Alternative to Surface Water Abstraction for Safe Drinking Water Supply to the City of Khabarovsk, Russia // C. Ray and M. Shamrukh (eds.) Riverbank Filtration for Water Security in Desert Countries. Springer Science + Business Media, 2011. P. 281-298.
16. Martinell R. Operating experiences from in situ removing of iron and manganese according to Viredox-metod // DVWK. Bulletin 13. Artificial Groundwater Recharge. Dortmund, 1979. Hamburg/Berlin, 1982. - P. 239-252.
17. Paufler S., Grischek T., Feller J., Herlitzius J., Kulakov V.V. Manganese release linked to carbonate dissolution during the start-up phase of a subsurface iron removal well in Khabarovsk, Russia // The Science of the Total Environment. 2019. T. 650. - P. 1722-1733.