

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 556.388

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД ЗОНЫ АЭРАЦИИ И ИХ РОЛЬ В ЗАЩИТЕ ГРУНТОВЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ВОДОСБОРА ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА)

© 2006 г. Н. П. Ахметьева \*, Е. Е. Лапина \*\*, В. В. Кудряшова \*\*

\*Институт водных проблем РАН

\*\* Ивановская НИС ИВП РАН

Поступила в редакцию 16.11.2004 г. После исправления 13.05.2005 г.

Изучен процесс сорбции нитратов породами зоны аэрации в пределах водосборной площади Ивановского водохранилища. Проведены лабораторные исследования с определением емкости поглощения нитратов для моренных суглинков (тяжелых и легких), низинного и верхового торфа, построены изотермы сорбции для этих пород. Выявлено, что процесс сорбции активно проходит лишь в первые 32 часа контакта породы с загрязняющим раствором. С использованием сведений о мощности, сорбционных и фильтрационных свойств пород зоны аэрации построена схематическая карта защищенности грунтовых вод от нитратного загрязнения на территории водосбора Ивановского водохранилища масштаба 1 : 400000. Карта составлена для условий максимально возможной в данное время нагрузки по нитратному азоту, определяемой в 500 кг азота на га. Она детализирует ряд контуров, главным образом по верховому и низинному торфу, карты районирования грунтовых вод региона по уязвимости к нитратному азоту по времени добегания до уровня грунтовых вод [9].

В настоящее время вопросам защищенности грунтовых вод от загрязнения уделяется много внимания. Первыми фундаментальными работами по этой проблеме в нашей стране были работы В.М. Гольдберга. Им разработана балльная оценка защищенности подземных вод, а также методика, основанная на оценке времени достижения водоносного горизонта консервативным загрязняющим компонентом [4].

В.М. Гольдберг указывал на важность сорбционной характеристики пород зоны аэрации, но на практике это не нашло своего отражения. В методике оценки естественной защищенности подземных вод от радиоактивных загрязнений А.П. Белоусова предусматривала изучение сорбционных свойств пород зоны аэрации путем введения коэффициента распределения, равного отношению концентрации загрязняющего вещества в единичном объеме грунта к равновесному содержанию его в водном растворе, находящемся в контакте с данным образцом [3].

Основные загрязнители грунтовых вод водосбора Ивановского водохранилища – нитраты. Некоторые исследователи (главным образом, агрономы и почвоведы) считают, что нитраты вообще не сорбируются почвами и породами зоны аэрации. Однако в последние годы появились работы, опровергающие это мнение. Ф.Р. Зайдельман указывает, что на величину сорбции нитратов оказывает большое влияние содержание свежесаженных оксидов железа как в почвах, так и в породах зоны аэрации [5]. Чем выше содержа-

ние железа, тем значительнее величина сорбции нитратов. Результаты химического анализа образцов, проведенного в лаборатории Ивановской научно-исследовательской станции, показали, что содержание общего железа в моренных тяжелых суглинках изученного района колеблется от 400 до 3000 мг/100 г сухой породы. При проведении детальных работ под конкретные виды строительства, связанные с изоляцией грунтовых вод от расположенных на дневной поверхности источников загрязнения (складов минеральных удобрений, свалок, отстойных прудов и т.п.), следует учитывать фактор высокой сорбции нитратов железосодержащими породами.

За границей широко применяется методика DRASTIC, разработанная L. Aller, T. Bennet, J. Leby, C. Hacke [11]. В ней учитывается семь основных гидрогеологических характеристик: глубина залегания уровня грунтовых вод (м), величина питания (мм/год), строение и литологический состав водовмещающих пород, характеристика почвенного слоя, уклон земной поверхности (градус), литологический состав пород зоны аэрации и коэффициент фильтрации оцениваемого водоносного горизонта (м/сут). Величина сорбционной емкости загрязнителя породами зоны аэрации учитывается лишь опосредованно. Большую роль процессам сорбции приписывает шведский гидрогеолог L. Rozen в своей работе, посвященной разбору применимости методики DRASTIC в различных природных условиях. В частности, он указывает на различие задерживающих свойств различных

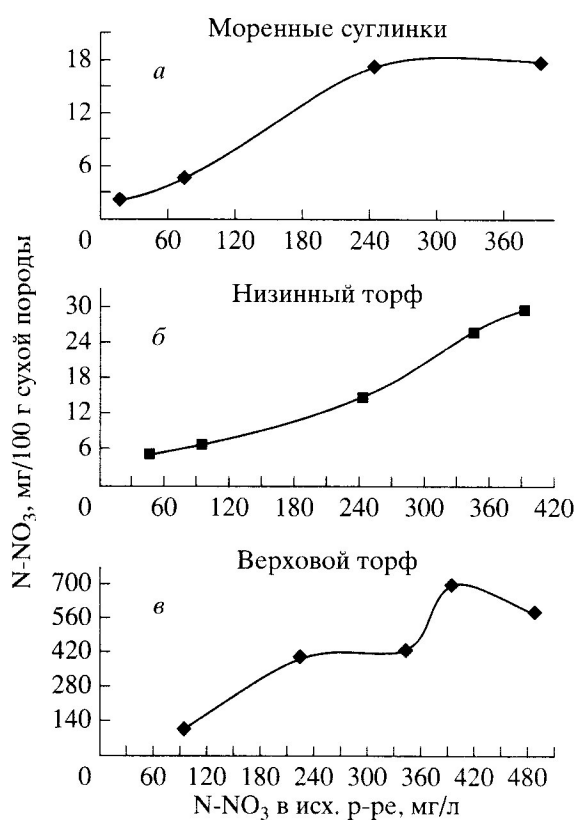


Рис. 1. Изотермы сорбции N-NO<sub>3</sub> для: а – моренных суглинков, б – низинного торфа, в – верхового торфа.

пород зоны аэрации, например трещиноватых либо пористых, и недооценку этих различий в процессе ранжирования и присвоения рейтингов. В конечном варианте на выходе получаются упрощенные индексы, неверно отражающие фактическую защищенность [12].

Проведенные нами исследования показали, что при оценке защищенности грунтовых вод следует учитывать сорбцию нитратов. Эти исследования проводились на монолитах пород, отобранных вручную из шурфов посредством металлических цилиндров высотой 10 см и диаметром 8 см, согласно методике [8].

Через образцы пород, отобранных с одной и той же глубины, проливались растворы различных концентраций N-NO<sub>3</sub>. Фильтрат из образца поступал в сосуд, из которого с интервалом 10–15 мин отбирались пробы воды. В них определялась концентрация N-NO<sub>3</sub>. Когда концентрации исходного и профильтрованного растворов N-NO<sub>3</sub> становились одинаковыми, опыт заканчивался. Время проведения одного опыта составляло 1–1.5 сут. Затем определялось количество сорбированного N-NO<sub>3</sub> в пересчете на 100 г сухой породы и строились графики зависимости сорбированного вещества от его концентрации в исходном растворе. Полученные кривые – изотермы

Ленгюра – отражают физический смысл процесса сорбции и характеризуют полную, максимально возможную величину сорбции при данной концентрации нитратов в растворе (рис. 1).

На рис. 1 показаны изотермы для: а – моренных тяжелых суглинков, широко распространенных на изучаемой территории (образцы суглинков отобраны с глубины 0.3 м под почвенным слоем; максимально возможная величина сорбции N-NO<sub>3</sub> составляет 18 мг/100 г породы или 1.28 мг-экв/100 г породы); б – низинного торфа, отобранного с глубины 0.3–0.4 м, имеющего зольность (А) около 40% и степень разложения (R) – 50% (максимально возможная сорбция N-NO<sub>3</sub> – 30 мг/100 г породы или 2.14 мг-экв/100 г породы); в – верхового торфа, отобранного с глубины 0.2 м, их зольность составляет 3.9–5.8%, степень разложения – 40% (максимальная сорбция N-NO<sub>3</sub> верховым торфом составляет 700 мг/100 г сухой породы или 50 мг-экв/100 г породы).

Полученные данные находятся в соответствии с литературными данными по торфу и по суглинистым породам [2, 7].

Известно, что пески (аллювиальные и флювиогляциальные) обладают весьма низкими сорбционными свойствами по отношению как к анионам, так и к катионам. Наши опыты с песчаными породами с проливанием монолитов раствором с концентрацией N-NO<sub>3</sub> 35, 75 и 85 мг/л (такие концентрации нитратов образуются в почвенном растворе под удобряемыми полями) не дают возможности определить максимальную сорбцию. Однако полученные значения сорбции при упомянутых концентрациях растворов весьма низкие – 0.11–0.14 мг-экв/100 г сухой породы. Максимальная сорбция, по-видимому, составляет немного большее значение.

Почвы водосборной площади Ивановского водохранилища преимущественно дерново-подзолистые, с содержанием гумуса до 1%. Они обладают низкой сорбционной способностью к нитратам. Поскольку почвы описываемой территории мало влияют на защищенность грунтовых вод от нитратов, они в данной статье не рассматриваются.

Полученные величины максимальной сорбции нитратов по основным литологическим разностям пород зоны аэрации являются ключевыми данными для оценки защищенности залегающих ниже грунтовых вод. Однако только этих данных недостаточно. Большое значение имеют мощности пород зоны аэрации и их фильтрационные свойства. Перейдем к рассмотрению типичных примеров строения зон аэрации описываемого района.

Моренные тяжелые суглинки (см. рис. 1а) обладают сорбционной емкостью в 18 мг N-NO<sub>3</sub> на 100 г сухой породы, или 1.28 мг-экв/100 г породы.

Опыты проводились на суглинках следующего механического состава: фракция меньше 0.001 мм составляла 30%, фракция 0.01–0.001 – около 50%, песчаная фракция 0.5–0.01 мм – 3%, и крупная песчаная фракция (более 0.5 мм) – 15%. Глинистые минералы представлены каолинитом (2.5–5%), гидрослюдами (3–5%) и монтмориллонитом (5–10%). Пористость суглинков равняется 50%, полная влагоемкость – 38%, коэффициент фильтрации – 0.03 м/сут, инфильтрационное питание 30–50 мм/год. В зависимости от состава суглинков (легкие или тяжелые) величина сорбционной емкости может меняться, но в целом порядок цифр остается одним и тем же. Н.П. Ахметьева еще в 1980-е годы проводила опыты по сорбции с легкими суглинками этого же района, но по другой методике (центрифугирование смесей). 50 г растертой породы и 25 мл раствора с заданной концентрацией  $N-NO_3$  после их выстаивания в течение 15 мин, 6, 12, 24, 48 и 72 час центрифугировались и определялись концентрации нитратов в отжатых растворах. По результатам анализов строили кривые зависимости содержания нитратов в центрифугате от времени контакта породы с исходным раствором (рис. 2). Кривая имеет сложный характер на протяжении первых 32-х часов, далее процесс стабилизируется, и кривая приближается к горизонтальной линии. Если считать, что при центрифугировании со скоростью 6 тыс. об./мин происходит отделение только гравитационной воды с растворенным в ней  $N-NO_3$ , то оставшееся в образце количество  $N-NO_3$  является сорбированным. Путем простейших расчетов можно определить, что оно составляет в пересчете на 100 г породы 0.35 мг-экв (при концентрации  $N-NO_3$  в растворе 75 мг/л).

Эта величина сорбции относится к легким суглинкам, широко распространенным в описываемом регионе.

Оценка моренных суглинков с точки зрения их защитных свойств для грунтовых вод, залегающих под ними, требует рассмотрения мощности зоны аэрации и ее фильтрационных свойств. Обычно в моренных суглинках, слагающих водораздельные участки, уровень грунтовых вод залегает на глубине 3 и более м. Скорость продвижения нитратов по зоне аэрации, согласно опытным полевым работам и моделированию процесса миграции нитратов, составляет около 5 мм/сут, т.е. зона аэрации мощностью 3 и более м, сложенная моренными суглинками, надежно защищает грунтовые воды от загрязнения нитратами [10]. При мощности зоны аэрации в 1–2 м моренные суглинки условно защищают залегающие под ними грунтовые воды.

Местами в толще моренных суглинков встречаются прослойки погребенных торфяников мощностью 0.3–0.6 м. В данном случае оценка защи-

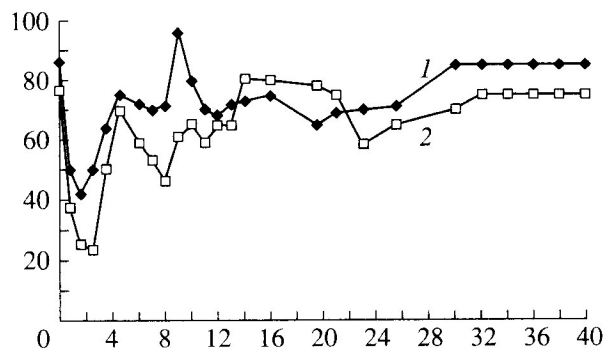
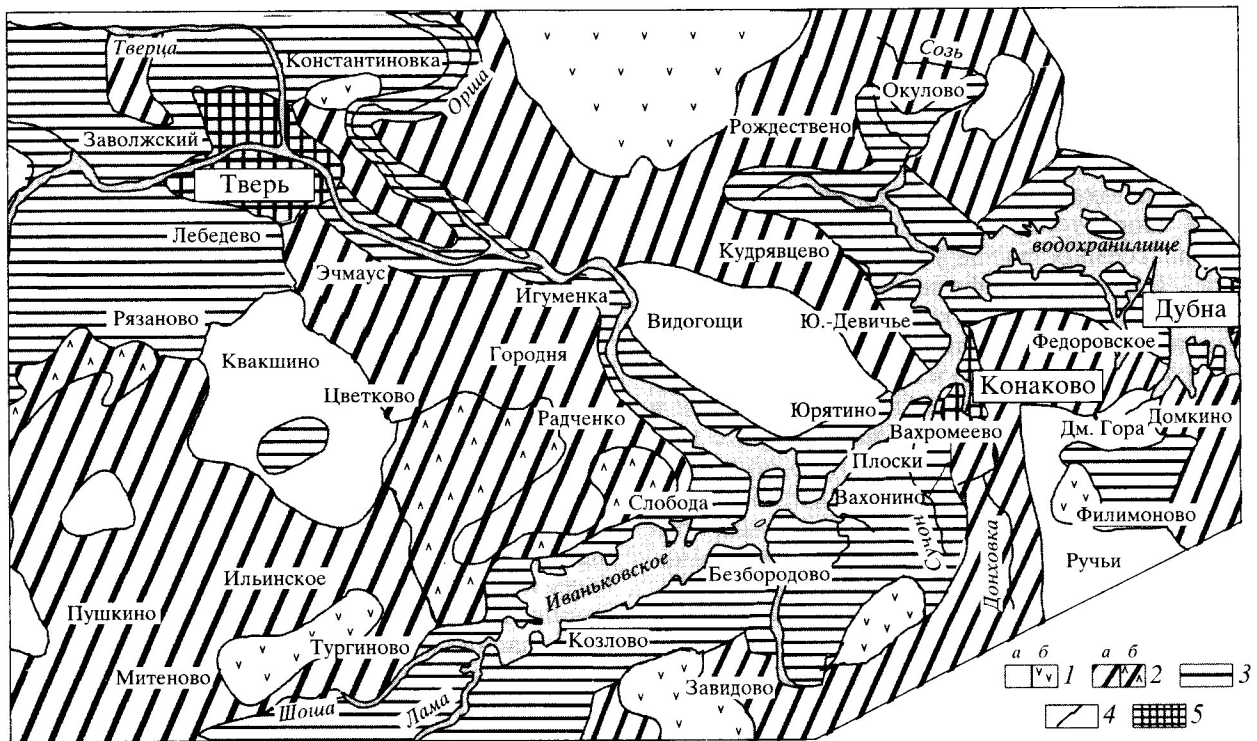


Рис. 2. Кривые зависимости содержания нитратов в центрифугате от времени контакта породы (легкие суглинки) с раствором: 1 – 85 мг  $N-NO_3$ /л; 2 – 75 мг  $N-NO_3$ /л.

щенности ниже лежащих грунтовых вод может быть изменена. Проводя полевые опыты по изучению миграции нитратного азота по породам зоны аэрации, мы столкнулись с разрезом суглинков, в которых на глубине 0.5–0.9 м залегали погребенные торфяники. Концентрация нитратов в поровых водах над торфяниками и под ними четко свидетельствовала о высокой сорбционной способности этого слоя. В данном случае возможна оценка грунтовых вод как защищенных, несмотря на мощность зоны аэрации в 2 м. Однако отражение на карте подобных случаев возможно лишь при составлении детальных карт масштаба 1 : 5000 либо 1 : 10000.

Низинный торф (см. рис. 1б) обладает высокими сорбционными свойствами – 30 мг  $N-NO_3$  на 100 г сухой породы (2.14 мг-экв/100 г породы). Его ботанический состав представлен древесными остатками на 45%, гипновыми мхами на 15%, осоками на 25%, травами – 10%, сфагновыми мхами – 5%. Торф отличается высокой зольностью и степенью разложения органического вещества. Проницаемость торфа составляет 0.18–0.8 м/сут. Следовательно, загрязняющий раствор с нитратами, продвигаясь вниз по зоне аэрации, может достигнуть уровня грунтовых вод [6]. Только при мощности зоны аэрации в низинном торфе 0.8 и более м можно считать, что грунтовые (в том числе и болотные) воды защищены от загрязнения. Обычно мощность зоны аэрации на низинных болотах составляет от 0 до 0.5 м, иногда увеличивается до 1 м. В связи с этим низинный торф лишь условно защищает грунтовые воды от загрязнения. Его защитные свойства зависят от положения уровня грунтовых вод.

Верховой торф (см. рис. 1в) обладает наиболее высокими сорбционными свойствами из всех изученных нами пород – 700 мг  $N-NO_3$  на 100 г сухой породы (50 мг-экв/100 г). Ботанический состав верхового торфа – пушицево-сфагновый, зольность – 3.4%, степень разложения 20%. Однако он



**Рис. 3.** Схематическая карта защищенности грунтовых вод от нитратного загрязнения на территории водосбора Ивановского водохранилища.

Условные обозначения, грунтовые воды: 1 – защищенные, зона аэрации сложена: а – моренными суглинками мощностью более 3 м или б – верховым торфом; 2 – условно защищенные, зона аэрации сложена: а – моренными суглинками мощностью менее 3 м или б – низинным торфом; 3 – незащищенные, зона аэрации сложена песчано-гравийными отложениями; 4 – граница районов; 5 – территория городов.

имеет и значительную проницаемость (до 1 м/сут). Процесс сорбции в торфе происходит в течение 1 сут контакта породы и раствора. При высокой проницаемости торфа нитраты не успевают сорбироваться и поступают в нижележащие воды верховодки. Поскольку верховодка гидравлически не связана с грунтовыми водами, можно считать, что последние защищены от загрязнения.

Аллювиальные песчано-гравийные отложения и пески, а также флювиогляциальные песчано-гравийные обладают низкими сорбционными свойствами и высокой водопроницаемостью [1]. Единичные опыты по определению сорбции песчаных пород при концентрации  $N-NO_3$  35–85 мг/л дали величину сорбции 0.11–0.14 мг  $N-NO_3$  на 100 г сухой породы. Отложения зоны аэрации представлены главным образом полимиктовыми песками мощностью 1.5–3.0 м, которые не защищают от загрязнения нитратами залегающие под ними грунтовые воды. Даже при мощности зоны аэрации в 10 м, что встречается на высоких приволжских террасах, ниже залегающие грунтовые воды нельзя считать защищенными.

Итогом наших исследований является схематическая карта защищенности грунтовых вод от нитратного

загрязнения на территории водосбора Ивановского водохранилища масштаба 1 : 400 000, представленная на рис. 3. Она составлена на основе карты районирования грунтовых вод региона по уязвимости к нитратному азоту по времени добега до уровня грунтовых вод [9].

Здесь выделены площади со следующей оценкой грунтовых вод: защищенные, условно защищенные и незащищенные. К защищенным отнесены грунтовые воды на территориях, где зона аэрации сложена суглинками мощностью 3.0 м и более. На этих территориях возможно применение минеральных удобрений в дозе до 500 кг N/га. К ним же отнесены воды под верховыми болотами. Это связано с тем, что верховой торф обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к нитратам, а гидравлическая связь с ниже залегающими грунтовыми водами отсутствует.

К условно защищенным отнесены грунтовые воды на участках, где зона аэрации сложена суглинками мощностью до 3.0 м. Загрязнение грунтовых вод здесь зависит от доз удобрений – при дозах 500 кг/га минеральных и 50 т/га органических удобрений грунтовые воды не защищены от нитратного загрязнения. При дозах удобрений в 150–200 кг/га и органических – около 5 т/га их