

УДК 631.45.67

Канд. биол. наук С.Н. Досбергенов *

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ «КАРААРНА» И «ВОСТОЧНАЯ КОКАРНА»*ГРУНТОВАЯ ВОДА, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ, РЕКУЛЬТИВАЦИОННЫЙ УЧАСТОК, МИГРАЦИЯ*

В данной статье рассмотрены вопросы загрязнения грунтовых вод тяжелыми металлами в результате техногенеза на месторождениях «Караарна» и «Восточная Кокарна».

Повсеместное загрязнение подземных вод нефтью и нефтепродуктами в последние годы становятся серьезной проблемой. По этому вопросу неоднократно проводились Международные симпозиумы. Отмечалось, что нефтяные продукты в породах и водах находятся в виде газов, водных растворов и водных эмульсий. В зоне аэрации и в зонах насыщения протекают разнообразные физические, физико-химические, химические и микробиологические процессы, преобразующие нефтяные углеводороды. Эти процессы имеют сложный характер и являются функцией времени.

Наиболее растворимы в воде ароматические соединения, которые оказывают весьма неблагоприятное влияние на органолептические свойства. Отмечается важное значение сорбционных свойств почвы и пород по отношению к нефтепродуктам. Наибольшей сорбционной способностью характеризуются глины. Нафтеновые кислоты, смолы, битумы, наиболее сорбируются почвой. Один кубометр влажных грунтов способен связывать в среднем 8 дм³ нефтепродуктов [3].

Особую опасность для почвенно-грунтовых вод представляет нефтепромысловые амбары и пруды отстойники. Один из них имеет объем от 20...50 до 50000...100000 м³ и используется до последнего времени. Количество их на отдельных месторождениях невелико, однако площадь засоления подземных вод от них в зависимости от геолого-гидрогеологических условий может достигать десятки квадратных километров. Здесь надо отметить, что через глинистые породы зоны аэрации

* КазНИИ почвоведения и агрохимии им. У.У. Успанова, г. Алматы

мигрируют не только неорганические соединения, но и нефть. Причем легкие фракции проникают во всю толщу зоны аэрации (до 10 м), а тяжелые – только в почвенный профиль (0,5...1,5 м). Пруды-отстойники даже спустя длительное время (более 25 лет) имеют высокую насыщенность нефтепродуктами на глубине 0,5...2,5 м (нефть выжимается из породы).

Имеются сведения [5], что в результате захоронения разлившейся нефти в глубоком, земляном амбаре возникает мощный внутрпочвенный поток нефти,двигающийся к месту разгрузки грунтовых вод со скоростью 25 м в месяц. Верхняя граница потока при этом прослеживается на глубине 0,5...0,6 м, а нижняя смыкается с зеркалом грунтовых вод. На расстоянии 750 м уровень загрязнения воды был всего в 5 раз меньше, чем в месте загрязнения. Возрастает минерализация грунтовых вод, и появляются микроэлементы.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) – 85 % всех заболеваний в мире передается водой, загрязненная вода содержит 13 тыс. потенциально токсичных элементов [6]. Наибольшую опасность представляют тяжелые металлы (ТМ): свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), цинк (Zn), никель (Ni), хром (Cr), находящиеся в воде, они могут провоцировать многие заболевания [2].

Загрязнение территории нефтепромыслов и вод Каспийского моря находится в тесной связи с химическим составом нефти и пластовых вод, механическим и минералогическим составом почв и почвообразующих пород. А подвижность токсикантов и их распределение по поверхности зависит от физико-химических свойств почв и рельефа местности. Металлы мигрируют в водах в форме не только простых, но и комплексных ионов, коллоидов и в составе взвесей. Важнейшим фактором, определяющим концентрацию металлов в грунтовых водах, считается адсорбция их различными сорбентами.

О роли адсорбции различных металлов в процессах гипергенеза известно давно. Такие коллоиды, как гидроокиси железа и марганца, гуминовые кислоты, глинистые минералы, карбонаты кальция и другие, способны сорбировать многие химические элементы, в том числе никель, кобальт, медь, цинк, кадмий и свинец, тем самым препятствовать их накоплению в природных водах.

Грунтовые воды имеют высокую минерализацию рассольного типа. По данным анализов грунтовую воду всех почвенных разрезов можно отнести к крепким рассолам. В рассолах условия миграции металлов ме-

нее благоприятны по сравнению с пресными водами, так как не достигает степени насыщения по отношению к другим металлам.

Целью работы было изучение загрязнения подземных вод месторождений «Караарна» и «Восточная Кокарна» тяжелыми металлами. Для исследования загрязнения грунтовой воды был произведен её отбор из почвенных разрезов в количестве 11 проб и один образец воды из нагона Каспия. Из них пять проб воды из участков, подвергнутых рекультивационным мероприятиям (2010, 2011 и 2012 гг.) по очистке исторически загрязненных земельных участков цеолитно-микробиологическим методом. Рекультивационные работы были проведены на месторождении «Караарна». Пробы воды были отобраны из нефтяной эмульсии участка не подготовленного для рекультивации (прикопка 2), из рекультивационного участка 2012 г. (р-2), а также из рекультивационного участка 2010 г.

Самое высокое превышение ПДК отмечено по элементам цинка в поле нефтяной эмульсии, где концентрация цинка составила $0,064 \text{ мг/дм}^3$, что превысило ПДК в 1,28 раза (табл. 1). Это связано с прямым воздействием самой нефти. Во всех остальных пробах воды с обоих месторождений содержание цинка оказалось ниже ПДК. На подверженных рекультивации участках содержание цинка оказалось выше, чем на нетронутых территориях. Среди рекультивационных участков самое низкое значение цинка ($0,028 \text{ мг/дм}^3$) отмечено на неподготовленном к рекультивации участке с водной эмульсией (прикопка 2). В процессе рекультивационных мероприятий по очистке исторически загрязненных земельных участков цеолитно-микробиологическим методом содержание цинка возрастает. Здесь сказывается воздействие рекультивации – интенсивная обработка почвы, перекапывание на глубину до 1,5 м, обвалование и смешивание слоев замазученного грунта с внесением нефтеразлагающих углеводородоокисляющих микроорганизмов.

На месторождении «Восточная Кокарна», на нетронутых рекультивацией территориях содержание цинка выше. Это зона разгрузки тяжелых металлов. Содержание цинка в водах из нагона Каспия оказалось выше, чем в грунтовых водах обоих месторождений. Это связано со степенью загрязнения почвенного покрова.

Высокое содержание меди, соответствующее 3-му классу опасности, приурочено к рекультивационным участкам в связи с проведением рекультивационных работ. Почва интенсивно обрабатывается, перекапывается до глубины 1,5 м. Смешиваются слои замазученного грунта.

Таблица 1
 Концентрация (С) тяжелых металлов в пробах грунтовых вод и воды из нагона Каспийского моря на месторождениях «Караарна» и «Восточная Кокарна», мг/дм³

Место отбора пробы воды, дата	Тяжелый металл							
	Zn		Cu		Pb		Cd	
	ПДК = 0,05 3 класс опасности		ПДК = 0,005 3 класс опасности		ПДК = 0,01 2 класс опасности		ПДК = 0,01 2 класс опасности	
	С	доли ПДК	С	доли ПДК	С	доли ПДК	С	доли ПДК
Месторождение «Караарна»								
Вода грунтовая из разреза р-2. УГВ – 105 см. Рекультивационный участок 2012 г. М = 260,108 г/дм ³ . 19.06.2013 г.	0,048	0,96	0,10	20,0	0,312	31,2	0,044	4,4
Грунтовая вода около СКВ-7. На участке рекультивации 2010 г. УГВ – 120 см. М = 42,150 г/дм ³ . 23.06.2013 г.	0,032	0,64	0,078	15,6	0,292	29,2	0,042	4,2
Грунтовая вода из разреза р-4. УГВ – 100 см. Рекультивационный участок 2012 г. М = 1936,089 г/дм ³ . 19.06.2013 г.	0,036	0,72	0,148	29,6	0,302	30,2	0,036	3,6
Поле нефтяной эмульсии. М = 210,827 г/дм ³ . 20.06.2013 г.	0,064	1,28	0,092	18,4	0,260	26,0	0,046	4,6
Прикопка № 2. Вода с нефтяной эмульсии. Участок не подготовлен для рекультивации. УГВ – 20 см. М = 152,508 г/дм ³ . 20.06.2013 г.	0,028	0,56	0,146	29,2	0,238	23,8	0,042	4,2

Место отбора пробы воды, дата	Тяжелый металл									
	Zn ПДК = 0,05 3 класс опасности		Cu ПДК = 0,005 3 класс опасности		Pb ПДК = 0,01 2 класс опасности		Cd ПДК = 0,01 2 класс опасности			
	С	доли ПДК	С	доли ПДК	С	доли ПДК	С	доли ПДК	С	доли ПДК
Грунтовая вода из разреза р-6. В 90 м от СКВ-139. УГВ – 100 см. Установилась на 90 см. М = 153,288 г/дм ³ . 22.06.2013 г.	0,016	0,32	0,086	17,2	0,238	23,8	0,040	4,0		
Грунтовая вода из разреза р-8 (солончак). УГВ – 80 см. М = 165,281 г/дм ³ . 06.2013 г.	0,020	0,40	0,072	14,4	0,302	30,2	0,032	3,2		
Грунтовая вода из разреза р-10. УГВ – 20 см. Установилась на 110 см. М = 130,815 г/дм ³ . 21.06.2013 г.	0,034	0,68	0,112	22,4	0,270	27,0	0,040	4,0		
Месторождение «Восточная Кокарна»										
Грунтовая вода из разреза р-17. М=143,633 г/л. 27.06.2013 г.	0,026	0,52	0,076	15,2	0,228	22,8	0,038	3,8		
Грунтовая вода из разреза р-18. УГВ – 100 см. Установилась на 80 см. М = 131,915 г/дм ³ . 26.06.2013 г.	0,024	0,48	0,068	13,6	0,280	28,0	0,040	4,0		
Грунтовая вода из разреза р-19. УГВ – 100 см. Установилась на 90 см. М = 131,017 г/дм ³ .	0,020	0,40	0,092	18,4	0,302	30,2	0,040	4,0		
Вода из нагона Каспия у дамбы обвалования. М = 59,292 г/дм ³ . 26.06.2013 г.	0,030	0,60	0,068	13,6	0,206	20,6	0,044	4,4		

Тяжелые металлы, содержащиеся в почве, попадают в грунтовые воды. Наиболее высокое значение меди – 0,148 мг/дм³ отмечено на рекультивационном участке 2012 г. (р-4), которое превышает ПДК в 29,6 раз. На другом рекультивационном участке (р-2) того же года, содержание меди снизилось до 0,10 мг/дм³, что превышает ПДК в 20 раз. В воде с нефтяной эмульсией, на неподготовленном к рекультивации участке, содержание меди снизилось до 0,146 мг/дм³, превышение ПДК составило 29,2 раза. Среди рекультивируемых участков самое низкое содержание меди на участке 2010 г., где превышение ПДК составило 15,6 раза.

На месторождении «Караарна», на нетронутых рекультивацией территориях содержание меди выше на бурых солончаковых почвах с навейным песчаным наносом. В приморских примитивных солончаковых почвах содержание меди оказалось низкой в связи с легким механическим составом, а также расположением в зоне разгрузки. В воде из нагона Каспия содержание меди оказалось самой низкой и составляло – 0,068 мг/дм³, что превышает ПДК в 13,6 раза.

Установлено, что загрязнение свинцом было значительно. Максимальная концентрация свинца из всех анализируемых проб воды была на рекультивационном участке 2012 г. (р-2) 0,312 мг/дм³, что превышает ПДК в 31,2 раза (табл. 1). Высокое значение свинца отмечено также и на другом рекультивационном участке 2012 г. (р-4), где содержание его составило 0,302 мг/дм³, что превысило ПДК в 30,2 раза. Такие же показатели выявлены в солончаке приморском, а также в грунтовой воде месторождения «Восточная Кокарна» под приморской примитивной солончаковой почвой (р-19). Самое низкое значение концентрации свинца (0,228 мг/дм³) в пробах грунтовой воды, отмечено в разрезе р-17 также на месторождении «Восточная Кокарна». Это связано с легким механическим составом, и оно превысило ПДК в 22,8 раза.

Превышение ПДК по кадмию отмечено во всех разрезах на обоих месторождениях. Самое высокое значение кадмия 0,046 мг/дм³ отмечено в поле нефтяной эмульсии, где кадмий превышал ПДК в 4,6 раза. Нельзя забывать, что содержание кадмия в воде из нагона составило 0,044 мг/дм³ и превысило ПДК в 4,4 раза. Такое содержание кадмия отмечено на рекультивационном участке 2012 г. (р-2).

Одинаковые значения кадмия (0,042 мг/дм³) отмечены в грунтовой воде рекультивационного участка 2010 г. и нефтяной эмульсии участка неподготовленного для рекультивации, что превысило ПДК в 4,2 раза.

Одинаковые значения кадмия ($0,040 \text{ мг/дм}^3$) отмечены на месторождении «Караарна» в разрезах р-6, р-10, в бурой солончаковой почве с навееанным песчаным наносом и на месторождении «Восточная Кокарна» в разрезах р-18 и р-19 в приморской примитивной солончаковой почве, что превысило ПДК в 4,0 раза. Самое низкое значение кадмия – $0,036 \text{ мг/дм}^3$ отмечено на рекультивационном участке 2012 г. (р-4).

По мере удаления от месторождения в сторону моря концентрации микроэлементов Cu, Pb в грунтовых водах значительно сокращаются, а содержания Zn, Cd, наоборот, возрастает (табл. 1). По площади распространения водные ареалы цинка значительно выше ареалов меди. В свою очередь ареалы меди шире ареалов свинца.

Таким образом, по дальности миграции в грунтовых водах на первом месте стоит цинк, на втором – медь и на последнем – свинец.

Концентрация микроэлементов в грунтовых водах зависит от формы нахождения их в грунтах, от интенсивности развития на месторождении зоны окисления, а также от степени их загрязнения. Органические вещества в природных водах оказывают защитное действие на коллоиды гидроксидов металлов. Кроме того, тяжелые металлы образуют с органическим веществом растворимые в воде комплексы, в результате чего резко повышается миграционная способность металлов.

Установлено, что повышению устойчивости многих тяжелых металлов в растворе способствует обогащение вод органическими кислотами. Нефтехимическое загрязнение почв способствует увеличению микроэлементов в грунтовых водах. Все эти процессы в разных условиях протекают различно.

На интенсивность указанных процессов (осаждение гидроксидов металлов, коагуляция и выпадение органических веществ и глинистых минералов) влияет минерализация воды. В частности процесс осаждения в пресных водах слабее, чем в водах высокой степени минерализации. Кроме того, рассолы содержат меньше органического вещества, удерживающего металлы в жидкой фазе, чем пресные воды.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать вывод об увеличении общего загрязнения территории тяжелыми металлами. Это может быть одной из причин подвижности изученных металлов в воде с ростом её минерализации. Оказывается, содержание цинка уменьшается с увеличением минерализации грунтовой воды.

По расчетам А.И. Перельмана и С.Г. Батуллина коэффициент водной миграции у цинка больше, чем у меди. Коэффициент водной миграции

Zn – 0,5...14,4; Cu – 0,8...10,3; Pb – 0,7...10,3 [4]. Действительно, в реках и морях отношение Zn : Cu больше единицы. В совершенно ином соотношении находятся цинк и медь в грунтовых водах. Здесь независимо от степени минерализации грунтовых вод цинка меньше, чем меди, что указывает на сравнительно большое содержание меди в грунтовых водах по сравнению с водами Урала и Каспийского моря.

Таблица 2

Соотношение концентрации микроэлементов в месторождении «Караарна» и «Восточная Кокарна» (2013 г.)

Место отбора пробы воды	Соотношение микроэлементов			
	Zn	Cu	Pb	Cd
<i>Месторождение «Караарна»</i>				
Грунтовая вода из разреза р-2. Рекультивационный участок 2012 г.	1	20	32	4,5
Грунтовая вода около СКВ-7. Рекультивационный участок 2010 г.	1	24	45	6,0
Грунтовая вода из разреза р-4. Рекультивационный участок 2012 г.	1	41	41	5,0
Поле нефтяной эмульсии	1	14	20	3,6
Прикопка-2. Вода из нефтяной эмульсии.				
Участок не подготовлен для рекультивации	1	52	42	7,5
Грунтовая вода из разреза р-6	1	53	74	12,5
Грунтовая вода из разреза р-8 (солончак приморский)	1	36	75	8,0
Грунтовая вода из разреза р-10	1	33	39	6,0
Грунтовая вода из разреза р-17	1	29	43	7,0
<i>Месторождение «Восточная Кокарна»</i>				
Грунтовая вода из разреза р-18	1	28	58	8,0
Грунтовая вода из разреза р-19	1	46	75	10,0
Вода из нагона Каспия у дамбы обвалования	1	22	34	7,3

Пространственные, временные и количественные показатели концентрации связаны с природными особенностями территории, такими, как колебания уровня засоленных и загрязненных грунтовых вод и солоносный класс геохимических ландшафтов. Поэлементный анализ по среднему содержанию показал тенденцию увеличения содержания свинца, меди и кадмия.

В качестве фоновых значений, принимают содержания металла в водах, заведомо несвязанных с месторождениями. Колебания концентрации металлов в грунтовых водах, зависит от ряда конкретных геологиче-

ских условий, характеризующих данное месторождение. Различия в конкретной геологической обстановке создают присущие каждому месторождению условия миграции рудных компонентов в грунтовых водах. Концентрация металла в водах в первую очередь зависит от формы нахождения его в рудах, интенсивности развития на месторождениях зоны окисления. На осаждение кобальта, никеля, меди, цинка и других тяжелых металлов из природных вод бесспорно, большое влияние оказывает Fe, Mg, Al. Максимальное осаждение катионов происходит из щелочных и нейтральных растворов [1]. Важно отметить, что загрязнение грунтовых вод не ограничивается площадью промышленных предприятий, хранилищ отходов и т.д., а распространяется вниз по течению потока на расстояние до 20...30 км и более от источника загрязнения. Это создает реальную угрозу для питьевого водоснабжения этих районов.

Из изложенного выше материала можно сделать следующие выводы:

1. Имеется взаимосвязь между минерализацией грунтовой воды, ее уровнем залегания и содержанием токсичных элементов. С увеличением минерализации грунтовой воды возрастает содержание токсичных элементов.
2. В процессе проведения рекультивационных работ содержание всех микроэлементов повышаются из-за перемешивания горизонтов.
3. Поэлементный анализ среднего содержания выявил тенденцию повышения содержания меди, свинца и кадмия. Это позволяет сделать вывод об увеличении общего загрязнения территории тяжелыми металлами.
4. По площади распространения водные ареалы цинка значительно шире ареалов меди. В свою очередь ареалы меди шире ареалов свинца и кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белякова Е.Е. Миграция металлов в подземных и поверхностных водах Верхне-Кайрактинского района Центрального Казахстана // Геохимия. – 1958. – № 2. – С. 131-143
2. Горелов А. Экология. – М.: МГУ, 2009. – 400 с.
3. Международный симпозиум по загрязнению вод нефтяными углеводородами // Водные ресурсы. – 1980. – № 1. – С. 200-204.

4. Перельман А.И., Батуллин С.Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания / В сб.: «Кора выветривания». – М.: Вып. 4. – Изд. АН СССР, 1962.
5. Пиковский Ю.И., Веселовский В.А., Вшивцев В.А. Геохимическое и экологическое изучение нефтяных потоков в зоне влажных субтропиков // Миграция загрязненных веществ в почвах и сопредельных средах. Л.: Гидрометеоздат, 1985. – С. 64-69.
6. Environment and health. – Copenhagen.: EEA (European Environment Agency), 2005 – Report No. 10.

Поступила 14.01.2014

Биол. ғылымд. канд. С.Н. Досбергенов

**«ҚАРААРНА» ЖӘНЕ «ШЫҒЫС КӨКАРНА» МҰНАЙ КЕН
ОРЫНДАРЫНЫҢ ЖЕР АСТЫ СУЛАРЫНДАҒЫ АУЫР
МЕТАЛДАРДЫҢ МАЗМҰНЫ**

Бұл мақалада Қарарна және Шығыс Көкарна мұнай кен орындарындағы жер асты суларының техногендік салмақтың әсерінен ауыр металдармен ластануы қарастырылған.