

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООЧИЩЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА

Клёцкина О.В.<sup>1</sup>, Минькевич И.И.<sup>2</sup>, Андреев А.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ «Уральский государственный научно-исследовательский институт региональных экологических проблем» (ФГБУ УралНИИ «Экология»), Пермь, Россия (614039, Пермь, Комсомольский проспект, 61а), e-mail: kl.oks22@mail.ru

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия (614990, Пермь, ул. Букирева, 15), e-mail: iks-org@mail.ru

<sup>3</sup> ФГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Минздрава России, Пермь, Россия (614990, Пермь, ул. Екатеринбургская, 101), e-mail: alexandreev2@gmail.com

---

Проведено исследование процессов массопереноса азотсодержащих загрязняющих веществ, способствующих снижению техногенного азотного загрязнения аллювиального водоносного горизонта. Предварительно были изучены природно-техногенные условия территории исследования, на основании чего выдвинута гипотеза о влиянии пойменных озер на массоперенос азотсодержащих загрязняющих веществ в поверхностных и подземных водах. С целью проверки гипотезы осуществлено: 1) моделирование естественного массопереноса азотсодержащих загрязняющих веществ в озерных водах; 2) оценка динамики массы азотсодержащих загрязняющих веществ в озерах; 3) оценка срока влияния исследуемых процессов массопереноса на загрязнение подземных вод. Исследование проводилось с использованием статистических методов (метод наименьших квадратов, метод прогноза на основе ARIMA), гидрологических расчетов, компьютерного геомиграционного моделирования на базе программы Modflow-2000 (USGS). По результатам исследования установлено, что процессами естественного массопереноса может быть вынесено из подземных вод около 30 820 т азотсодержащих загрязняющих веществ.

---

Ключевые слова: подземные воды, азотное загрязнение, процессы самоочищения.

## STUDY OF PROCESSES OF SELF-PURIFICATION OF GROUND WATERS FROM MAN-MADE POLLUTION BY NITROGEN COMPOUNDS

Kletskina O.V.<sup>1</sup>, Minkevich I.I.<sup>2</sup>, Andreev A.I.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Federal State Institution "Ural Environmental Research Institute" (FSI UralNII "Ekologiya"), Perm, Russia, (61a Komsomolsky Avenue, Perm, 614039), e-mail: kl.oks22@mail.ru.

<sup>2</sup> State Educational Institution of Higher Professional Education "Perm State National Research University" Perm, Russia (15 Bukirev Street, Perm, 614990) e-mail: iks-org@mail.ru

<sup>3</sup> State Educational Institution of Higher Professional Education "Perm State Pharmaceutical Academy" of the Ministry of Healthcare of Russia, Perm, Russia (101 Ekaterininskaya Street, Perm, 614990), e-mail: alexandreev2@gmail.com

---

Research of processes of mass transport of nitrogen-containing polluting agents facilitating decrease of man-made nitrogen pollution of alluvial water-bearing stratum. First, natural and man-made conditions of the analyzed territory had been studied on the basis of which the hypothesis was made about the influence of flood-plain lakes on mass transport of nitrogen-containing polluting agents in surface and underground waters. To verify the hypothesis the following has been carried out: 1) simulation of natural mass transfer of nitrogen containing polluting agents in lake waters; 2) evaluation of the dynamics of the mass of nitrogen containing polluting agents in lakes; 3) evaluation of the period of influence of the analyzed processes of mass transfer on pollution of underground waters. The research was made with the use of statistical methods (least square method, forecast method on the basis of ARIMA), hydrologic computation, computer geomigration modeling on the basis of program Modflow-2000 (USGS). Upon results of the research it has been determined that the processes of natural mass transport may carry out about 30 820 tons of nitrogen containing polluting agents from underground waters.

---

Keywords: underground waters, nitrogen pollution, processes of self-purification.

### Введение

Техногенное азотное загрязнение подземных вод в ряде промышленных районов России характеризуется высокими концентрациями азотных соединений: аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) –

1000-19000 мг/дм<sup>3</sup>, нитрата (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – 2250-76000 мг/дм<sup>3</sup> и нитрита (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) – 218 мг/дм<sup>3</sup> [1, 3, 5, 6]. В связи со способностью азотных соединений к миграции на значительные расстояния, в районах техногенного азотного загрязнения возможно ухудшение качества водных ресурсов как на промышленной территории, так и за ее пределами.

Однако реализация мероприятий по локализации и ликвидации азотного загрязнения может быть весьма затруднена, ввиду ограниченности воздействия геохимических барьеров и биологических методов на азотсодержащие подземные воды промышленных районов России [6, 7].

В связи с высокой миграционной способностью азотных соединений и ограниченностью воздействия специальных мероприятий на азотное загрязнение подземных вод перспективной является методология очистки от загрязнения, основанная на активизации природных механизмов самоочистки.

В силу особенностей миграции азотных соединений в основе процессов, способствующих самоочищению подземных вод, лежат процессы абиотического или биотического превращения химических веществ: 1) химическая и микробиологическая трансформации посредством реакций аммонификации, нитрификации, денитрификации, нитратредукции; 2) концентрация на сорбционном и испарительном геохимических барьерах; 3) бионакопление в растительной массе; 4) массоперенос посредством разбавления (перемешивания), выноса загрязнителей за пределы системы.

**Цель** данной работы заключается в исследовании процесса самоочищения подземных вод за счет разбавления и массопереноса азотсодержащих веществ.

Исследование проводилось в районе шламонакопителя, содержащего жидкие и пастообразные отходы от производства азотных удобрений. Геологические и геоморфологические условия территории его расположения являются типичными для подобных объектов, где наиболее подверженным загрязнению является аллювиальный водоносный горизонт [2].

Аллювиальный водоносный горизонт приурочен к песчано-гравийным отложениям. Уровень грунтовых вод залегает на глубине 1,0–2,5 м. Мощность обводненных горных пород достигает 10 м. Коэффициенты фильтрации водовмещающих пород составляют 0,7–25 м/сут. Водоупором служат верхнепермские глины мощностью более 25 м и с коэффициентом фильтрации  $6,7 \cdot 10^{-6}$  м/сут. Кровля водоупорных отложений имеет практически горизонтальную поверхность. Поток аллювиального горизонта на протяжении 2,5 км направлен на запад от шламонакопителя к реке.

В результате утечек жидкой фазы из шламонакопителя участок аллювиального горизонта площадью 4,8 км<sup>2</sup> загрязнен азотными соединениями [4]. В загрязненном участке

подземных вод содержание аммония достигает 9 866 ПДКхп (для вод хозяйственно-питьевого назначения), нитрата – до 1 466 ПДКхп.

Подземные воды с наибольшими концентрациями загрязняющих веществ в течение 10 лет фиксируются в районе пойменных озер, расположенных на пути фильтрации аллювиальных вод от источника загрязнения к дренирующему водотоку.

Озеро первое (Озеро 1) по потоку подземных вод от источника загрязнения. Озеро 1 располагается на расстоянии 50 м к западу от шламонакопителя. Форма озера продолговатая. Площадь поверхности зеркала 60000 м<sup>2</sup>, длина озера 900 м, средняя ширина 67 м, максимальная ширина 170 м, наибольшая глубина 7 м.

Озеро второе (Озеро 2) по потоку подземных вод от источника загрязнения. Озеро 2 расположено в 300 м на запад от шламонакопителя. Форма озера в плане вытянутая. Озеро 2 состоит из трех соединенных между собой протоками котловин: Озеро 2–1 – северная, Озеро 2–2 средняя, Озеро 2–3 – южная. Северная котловина – самая большая по площади и объему, ее глубина достигает 7,5 м. Наибольшие отметки глубин в котловинах Озеро 2 и Озеро 3 составляют соответственно 9 м и 8 м.

Оба озера вытянуты в плане с севера на юг и поперек потока подземных вод. Питание озер грунтовое. Они являются поверхностно- и подземно-проточными.

Данные пойменные водоемы затапливаются в период прохождения весеннего половодья, после завершения которого в них отмечается значительное, но кратковременное снижение концентраций азотсодержащих загрязняющих веществ. После прохождения паводка разница в концентрациях придонного и срединного слоев озер отличается в сотни раз, при обычной градации в десятки раз.

Вместе с этим в аллювиальном водоносном горизонте азотное загрязнение отмечается в основном на участке между источником загрязнения и пойменными озерами. Ниже озер по потоку подземных вод концентрации азотсодержащих загрязняющих веществ в аллювиальных водах на расстоянии 150 м снижаются в 10 000 раз и достигают фоновых значений.

На основании описанных выше природно-техногенных условий территории исследования выдвинута гипотеза о влиянии пойменных озер на массоперенос азотсодержащих загрязняющих веществ, в результате которого происходит снижение уровня загрязнения аллювиального водоносного горизонта.

С целью проверки выдвинутой гипотезы и оценки влияния процессов массопереноса на очистку подземных вод исследование проводилось в *три этапа*:

1) моделирование естественного массопереноса азотсодержащих загрязняющих веществ в озерных водах;

- 2) оценка динамики массы азотсодержащих загрязняющих веществ в озерах;
- 3) оценка срока влияния исследуемых процессов массопереноса на загрязнение подземных вод.

### Материал и методы исследования

*Первый* этап работы, моделирование естественного массопереноса в озерах, осуществлялся с помощью языка статистического программирования «R» [12].

В качестве входных данных для данного этапа работы использовались временные ряды значений измеренных концентраций азота аммонийного, азота нитратного, азота нитритного, иона-индикатора источника загрязнения, сумма азотсодержащих загрязняющих веществ и пространственно-временные координаты точек замеров.

Отдельно рассматривались динамики в приповерхностном, срединном и придонном слоях озер, в соответствии с основными, влияющими на концентрации азотсодержащих загрязняющих веществ факторами.

Для каждого сочетания озеро – слой – компонент были построены линейные модели [10] и выполнен первичный статистический анализ качества моделей и наблюдаемой динамики азотсодержащих загрязняющих веществ. Статистическая значимость линейных моделей интерпретировалась нами как выявление существенной динамики концентраций компонента в слое озера. Для подгонки модели применялся метод наименьших квадратов с оценкой среднеквадратичного отклонения  $R^2$  [8]:

$$R^2 = 1 - \sigma_m^2 / \sigma_y^2, \quad (1),$$

где  $\sigma_y^2$  – разброс переменной  $y$ .

Для значимых на уровне  $p < 0.05$  линейных моделей были построены прогностические модели на основе методологии анализа временных рядов ARIMA (интегрированная модель авторегрессии и скользящего среднего) [9], целью которых было получение представления о развитии наблюдаемых динамик в будущем.

На *втором* этапе работы выполнялась оценка динамики массы азотсодержащих загрязняющих веществ в озерах – ионов аммония, нитрата и нитрита, использовались следующие исходные материалы: 1) временные ряды концентраций азота аммонийного, азота нитратного, азота нитритного; 2) морфометрические характеристики водоемов. Расчет объема водоемов производился по формуле:

$$W = \frac{S_1 + S_2}{2} h_1 + \frac{S_1 + S_3}{2} h_1 + \dots + \frac{S_n}{2} h_n \quad (2),$$

где  $W$  – объем озера,  $S_1; S_2; S_3 \dots S_n$  – площади в  $\text{км}^2$ , ограниченные смежными изобатами,  $h$  – разность отметок изобат в метрах.

*Третий* этап исследования, оценка срока влияния исследуемых процессов массопереноса на загрязнение подземных вод, проводился на основе анализа итогов первых двух этапов исследования и результатов геомиграционного моделирования в подземных водах, которое осуществлялось на базе программы Modflow-2000 (USGS) [11].

### Результаты исследования и их обсуждение

На *первом* этапе исследования с целью прогнозирования динамики изменения содержания загрязняющих веществ в озерах для каждого сочетания озеро – слой – компонент было построено 62 линейные модели.

Относительно этих моделей выдвинуты нулевая и альтернативная гипотезы. Нулевая гипотеза постулировала отсутствие положительной или отрицательной динамики, т.е. снижения или возрастания концентраций со временем. Альтернативная гипотеза постулирует наличие либо положительной, либо отрицательной динамики.

При выполнении анализа установлено, что значимой динамикой обладают 5 моделей, а именно – уменьшение в придонном слое Озера 1 общей суммы азотсодержащих веществ (значение  $p=0,001$ ) (рис. 1, слева), концентраций нитрат-иона ( $p=0$ ) и иона-индикатора источника загрязнения ( $p=0$ ), а также тенденции к увеличению концентраций иона аммония в придонном слое Озера 2-1 ( $p=0,021$ ) (рис. 1, справа), и к снижению содержания нитрит-иона в придонном слое Озера 2-3 ( $p=0,077$ ).

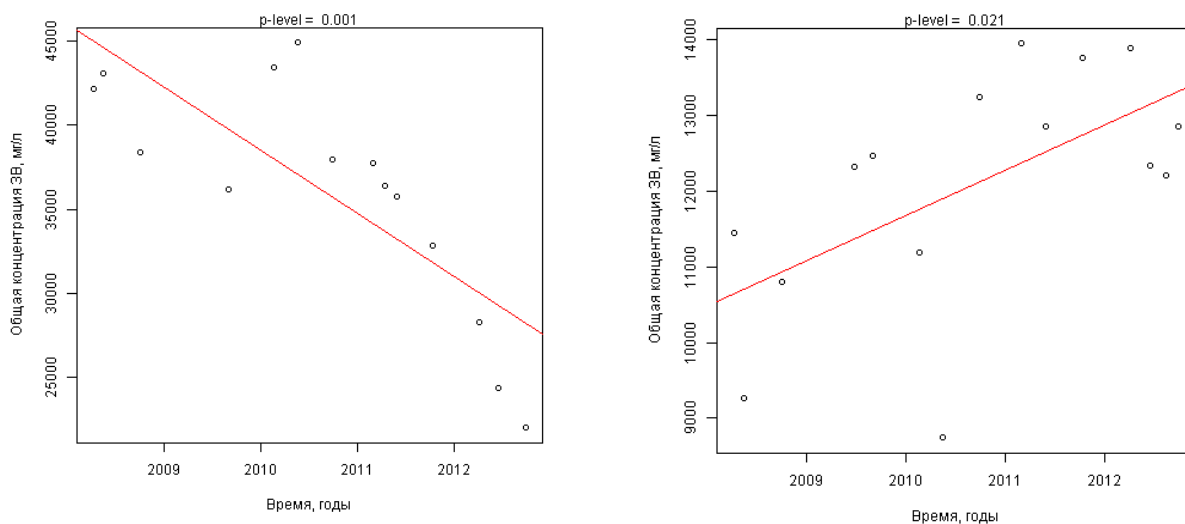


Рис. 1. Отображение линейных моделей, описывающих динамику общей концентрации азотсодержащих загрязняющих веществ в придонном слое Озера 1 (слева) и иона аммония в придонном слое Озера 2–1 (справа)

Каждая из выявленных значимых тенденций описывается низким значением  $p$  и содержательно воспроизводится в ARIMA-прогнозе. На рис. 2 представлен результат ARIMA-прогноза для общего содержания азотсодержащих загрязняющих веществ в придонном слое Озера-1.

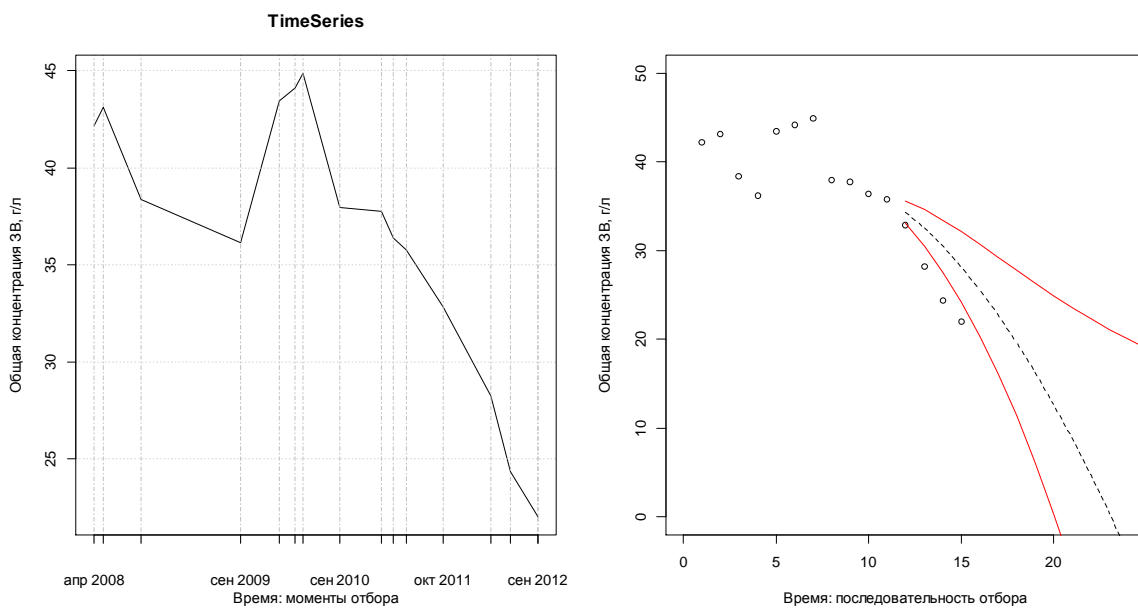


Рис. 2. Динамика (слева) и прогноз (справа) общего содержания азотсодержащих загрязняющих веществ в придонном слое Озера-1

При рассмотрении ряда динамики (рис. 2 слева) и прогноза (рис. 2 справа) отметим, что высокая скорость нарастания стандартной ошибки прогноза (отображена красными линиями) характеризует разнообразие возможностей динамики загрязнения в придонном слое озера. Относительно эффективное предсказание концентраций по имеющимся данным при сохранении условий среды возможно на период до 3-х лет. Максимальные среднемесячные концентрации азотсодержащих загрязняющих веществ, предположительно, выйдут на уровень  $25 \text{ г/дм}^3$  или менее в 2015/16 году при сохранении существующих тенденций.

Аналогичным образом, посредством воспроизведения выявленных значимых динамик в ARIMA-прогнозе, установлено, что: 1) снижение концентрации нитрат иона в придонном слое Озера 1 произойдет не ранее 2015/16 г.; 2) ожидаемая динамика снижения концентраций иона-индикатора в придонном слое Озера 1 характеризуется снижением, близким к асимптотическому, к концентрации  $150 \text{ мг/дм}^3$  не ранее 2016 г.; 3) выявленная динамика к повышению концентраций иона аммония в придонном слое Озера 2-1 ввиду нестабильности прогноза является характерной только для исследуемого периода и вызвана техногенным вмешательством – нарушением донных отложений и откачкой воды из озера в летнее время; 4) ожидаемая динамика содержания нитрит-иона в придонном слое Озера 2-3 зависит от внешних факторов, выраженных в импульсных загрязнениях в период весенних паводков, поэтому описать именно эндогенную динамику нитрит-иона в озере не представляется возможным.

Большинство локальных линейных моделей не выявило динамики возрастания концентраций загрязняющих веществ или их убывания, из чего следует, что содержание их в

водоемах стабильно. Таким образом, несмотря на то, что питание пойменных водоемов в анализируемый период происходило аллювиальными водами с наиболее высокими концентрациями азотсодержащих загрязняющих веществ, в озерах практически не отмечается заметных тенденций к повышению концентраций загрязняющих веществ.

В результате работ, проведенных на *втором* этапе исследования, установлены закономерности изменения массы азотсодержащих загрязняющих веществ в озерах:

- основная масса азотсодержащих загрязняющих веществ содержится в срединном и придонном слоях озер;
- масса азотсодержащих веществ в придонном и срединном слоях Озера 1, Озера 2-1,2 стабильна, а в приповерхностных слоях отмечаются ее колебания;
- в Озере 2-3 масса азотсодержащих загрязняющих веществ во всех слоях изменяется синхронно, что может быть следствием малой интенсивности его питания сильно загрязненными подземными водами;
- в целом снижение массы азотсодержащих загрязняющих веществ в исследуемых озерах приближается к нулю, т.е. отмечается баланс между суммой прихода загрязняющих веществ и суммой загрязняющих веществ, выносимых с паводком.

*Третий* этап исследования, оценка срока влияния процессов массопереноса на загрязнение аллювиального водоносного горизонта, проводился на основании того, что загрязнение пойменных водоемов в исследуемый период обусловлено разгрузкой в них подземных вод с высокими концентрациями азотсодержащих загрязняющих веществ.

Согласно расчетам, выполненным с помощью геомиграционного моделирования, в Озеро 1 поступает около 1 000 т/год общего азота, Озеро 2 – около 340 т/год.

По результатам геомиграционного моделирования воды аллювиального водоносного горизонта с максимальными концентрациями загрязняющих веществ продвинулись ниже озер по потоку не ранее, чем через 23 года. Таким образом, процессами самоочистки за счет естественного массопереноса между подземными и поверхностными водами из аллювиального водоносного горизонта может быть вынесено около 30 820 т азотсодержащих загрязняющих веществ.

### **Выводы**

Анализ процессов самоочищения подземных вод за счет массопереноса азотсодержащих веществ показал, что процессы массопереноса играют важную роль в локализации азотного загрязнения аллювиального водоносного горизонта в исследуемой природно-техногенной системе. Установлено, что посредством естественного массопереноса из аллювиального горизонта ежегодно на протяжении 23 лет будет удаляться около 1 340 т/год.

Ввиду сложности природно-техногенных условий в промышленных районах и малой эффективности в борьбе с промышленным азотным загрязнением подземных вод геохимических и биологических методов, целесообразным является изучение процессов самоочищения подземных вод от азотного загрязнения и при наличии таких процессов управление ими посредством интенсификации и/или контроля. Кроме того, разработка локализационных и ликвидационных мероприятий азотного загрязнения подземных вод на основе активизации природных процессов самоочистки имеет коэволюционный характер и способствует воплощению идеи о ноосфере.

### Список литературы

1. Зинюков Ю.М. Гидрогеоэкологический мониторинг природно-технической системы «ОАО "Минудобрения" – геологическая среда» (г. Россошь) // Вестник ВГУ, Серия Геология. 2006. – № 2. – С. 212-224.
2. Клёцкина О.В., Минькевич И.И. Природные и техногенные факторы загрязнения подземных вод вблизи объектов размещения отходов от производства азотных удобрений // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6; URL: <http://www.science-education.ru/113-11065> (дата обращения: 10.12.2013).
3. Клёцкина О.В., Ощепков А.А. Проблемы экологического состояния природно-антропогенной геосистемы в зоне влияния хвостохранилища мела Кирово-Чепецкого химического комбината // Природно-антропогенные геосистемы / Курск, 13–16 сентября 2012 года. – С. 159-161.
4. Клёцкина О.В., Ощепкова А.З. Опыт оценки и прогноза воздействия размещения отходов химических производств на окружающую среду // Башкирский экологический вестник. – Уфа, 2013. – № 2. – С. 25-28.
5. Ковалевский Ю.В. Азотное техногенное загрязнение подземных вод и обоснование их охраны на месторождениях конусов выноса (на примере Вахшского конуса выноса): Автореферат дисс. ... к.г.-м.н.: 04.00.06 Гидрогеология. – М., 1990. – 22 с.
6. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 677 с.
7. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.
8. Шипунов А.Б., Балдин Е.М., Волкова П.А. и др. Наглядная статистика. Используем R! – М.: ДМК Пресс, 2012. – 298 с.
9. Brockwell, P. J. and Davis, R. A. (1996) Introduction to Time Series and Forecasting. Springer, New York. Sections 3.3 and 8.3.



10. Hastie, T. J. and Pregibon, D. (1992) Generalized linear models. Chapter 6 of Statistical Models in S eds J. M. Chambers and T. J. Hastie, Wadsworth & Brooks/Cole.
11. MODFLOW and Related Programs. [Электронный ресурс] // USGS (Геологической службы США): [сайт]. [2013]. – URL: <http://water.usgs.gov/nrp/gwsoftware/modflow.html> (дата обращения 20.12.2012 г.).
12. R Development Core Team (2011). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org/>.

**Рецензенты:**

Ибламинов Р.Г., д.г.-м.н., доцент, заведующий кафедрой минералогии и петрографии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.

Наумова О.Б., д.г.-м.н., доцент, заведующий кафедрой поисков и разведки полезных ископаемых Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.