

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОГЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ СИСТЕМ ВОДОСНАБЖЕНИЯ

И.В. Вологодина¹, Д.С. Покровский², Е.М. Дутова³, А.С. Кульков¹, И.В. Радюк³,
Т.С. Спиридонов³

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия;

²Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, Россия;

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия;
E-mail: ivv@ggf.tsu.ru; dsp@sibmail.com; dutova@sibmail.com; radyuk_ilya@mail.ru.

Аннотация. В ходе эксплуатации водозаборов из подземных источников неизбежно образуется большое количество осадков, отлагающихся на технологическом оборудовании, фильтрах скважин, в отстойнике. Их формирование приводит к снижению эффективности водоподготовки, вызывает проблемы, связанные с вопросами их обработки и утилизации. Изучаемые нами осадки представляют собой минеральные новообразования, обладающие специфическим строением и составом. В статье представлены разработанная авторами методика и методы изучения осадков систем водоснабжения из подземных источников.

Ключевые слова: водоснабжение, подземные воды, водоподготовка, зернистые фильтры, минеральные новообразования, микроструктура, химический состав, минеральный состав.

Abstract. A large amount of deposits is inevitably formed of underground sources during operation of water intakes which are deposited on processing equipment, filters of wells and in a settler. Their formation leads to decrease in efficiency of water treatment, causes the problems connected with questions of their processing and utilization. Deposits studied by us, represents the mineral new growths possessing a specific structure and composition. The technique developed by authors and methods of studying deposits for systems of water supply from underground sources are presented in article.

Keywords: water supply, underground waters, water treatment, granular filters, mineral new growths, microstructure, chemical composition, mineral structure.

В технических системах водоснабжения, как и в природных условиях, вода, содержащая растворенные компоненты, обладает способностью реагировать на изменение термодинамических условий (температура, давление, газовый режим) и соответственно изменять свой химический состав, вследствие чего из раствора выводится твердая минеральная фаза. Это общеизвестное положение имеет далеко идущие следствия. В ходе эксплуатации водозаборов из подземных источников неизбежно возникают проблемы связанные с ухудшением фильтрационных свойств водовмещающих пород и уменьшением удельных дебитов эксплуатационных скважин. Исследователи говорят о «старении водозаборов» [1], выделяя помимо коррозии оборудования следующие причины ухудшения экологической обстановки на объектах водоснабжения: пескование, связанное с механическим привнесом взвешенных частиц; заохривание (химические и микробиологические процессы отложения труднорастворимых соединений железа и марганца); отложение соединений алюминия и других химических элементов, вызванное изменением физико-химических условий; отложение карбонатных соединений; ослизнение, связанное с массовым развитием микроорганизмов.

С минералогических позиций осадки систем водоснабжения исследованы слабо. Они характеризуются нанометровой размерностью и плохой окристаллизованностью, что вызывает ряд трудностей при изучении строения и состава осадков.

Согласно классификации минеральных новообразований, обязанных влиянию разнообразных технологических процессов [2], осадки систем водоснабжения представляют собой **природно-техногенные** образования. Принимая во внимание, что

формирующиеся минеральные новообразования являются продуктом водной среды, из которой они осаждаются, правомерно также отнести их к современным **гидрогенным минеральным новообразованиям осадочного типа**.

Для изучения процессов осадкообразования и анализа формирующихся минеральных новообразований на основе районирования территории по комплексу признаков в качестве представительных и обладающих наиболее характерными гидрогеохимическими обстановками и условиями залегания подземных вод были выбраны водозаборы Томской области и Алтайского края. Водозаборы Томской области – городов Томска и Стрежевого, а также Томского Академгородка и пос. Кисловки. Первые два из них базируются на подземных водах палеогена в крайних южной и северной точках области, водозабор Академгородка типичен для водоносного комплекса палеозойских образований, а водозабор пос. Кисловка является практически единственным из эксплуатирующих горизонты четвертичного возраста и имеющих очистные сооружения. Водозаборы Алтайского края – городов Бийска, Заринска, п. Южного города Барнаула.

Водозаборы г. Бийска базируются на эксплуатации четвертичных, неогеновых и палеогеновых отложений, водозаборы г. Заринска и п. Южного города Барнаула эксплуатируют водоносные горизонты палеогеновых отложений.

Детальные исследования минеральных новообразований на этих водозаборах ранее не проводились. Нами была разработана схема отбора проб с учетом типизации химического состава подземных вод и районирования территории по технологиям водоподготовки. Образцы осадков были отобраны на выбранных нами типовых водозаборах и, по возможности, с различных мест их образования в технологическом процессе водоподготовки. При отборе проб была поставлена задача – охватить основные этапы подготовки воды на водозаборах из подземных источников, поэтому образцы отбирались с осадков, образовавшихся на водоподъемном и водомерном оборудовании скважин, на зернистых фильтрах обезжелезивания и в отстойниках. Образцы осадков, образовавшихся на зернистых фильтрах водозаборов г. Томска и Томского Академгородка, были отобраны с учетом поэтапного введения в работу фильтров и вида используемых загрузок.

Осадки скважинного оборудования водозабора Академгородка отбирались в ходе промывок оборудования, проводимых по мере его зарастания. На водозаборе п. Кисловки, где используются напорные фильтры, образец осадка был отобран из трубы для отвода фильтрата. На водозаборах Алтайского края отобраны образцы осадков, сформировавшихся на зернах загрузки фильтров.

Кроме натуральных исследований выполнен блок экспериментальных работ. В ходе эксперимента фильтрующие материалы трех видов (кварцевый песок из районов гг. Славгорода и Волгограда и дробленый альбитофир из карьера пос. Горный Новосибирской области) механически закрепляли на пластине и помещали на разное время в проточную исходную нефилтрованную воду, имеющую постоянный контакт с кислородом воздуха в условиях очистных сооружений водозаборов: 1 группа (упрощенная аэрация) и 2 группа (дополнительная аэрация) – 16 суток на водозаборе Академгородка, 3 группа (упрощенная аэрация) – 48 суток на водозаборе г. Томска.

Как уже отмечалось выше, осадки систем водоснабжения представляют собой смесь высокодисперсных и плохо окристаллизованных минералов, являющихся проблемными объектами для классических методов исследований, и их изучение сопряжено с определенными методическими трудностями, которые в специальной литературе практически не нашли отражения. В связи с этим, были рассмотрены методики, применяемые для изучения дисперсных пород, почв и глинистых минералов [3, 4], и с учетом имеющихся возможностей выбраны наиболее эффективные из них.

Для решения поставленных задач мы использовали комплекс физико-химических методов исследований (таблица): 1) химический анализ; 2) спектральный анализ; 3) рентгеновский анализ; 4) инфракрасная спектроскопия; 5) термогравиметрический анализ; 6) съемки на растровом электронном микроскопе (метод РЭМ); 7) съемка на просвечивающем электронном микроскопе (метод ПЭМ) и микродифракционный анализ.

Химический анализ. Определение химического состава осадков было выполнено по общепринятым методикам, а для ряда образцов применен метод кислотной вытяжки [5].

Спектральный анализ минеральных новообразований выполнен на спектрографе ИСП-20.

Рентгенофазовый анализ. Исследования проводились в лаборатории кафедры физики ТГАСУ на дифрактометре ДРОН-3. Для расшифровки полученных данных использовали справочные и монографические источники [6, 7, 8].

Дифракционная картина образцов, содержащих несколько фаз, представляет собой наложение спектров, в связи с чем, рентгенофазовый анализ, являясь основным методом идентификации кристаллических материалов, малоэффективен для исследования нанокристаллических и аморфных минералов. Однако, применение монохроматизированного Fe-K α излучения и эффективного пропорционального счетчика позволило нам уверенно выявить слабые брегговские рефлексии на фоне широких диффузных максимумов в большом интервале углов рассеяния от 4–6 $^\circ$.

Инфракрасная спектроскопия (ИКС). Метод инфракрасной спектроскопии использовался для установления фазового состава осадков и выявления форм воды. Образцы осадков (навеска 1,8 мг) тщательно истирались, спрессовывались с KBr (навеска KBr – 800мг) в алюминиевых кольцах диаметром 2 см и исследовались в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹. ИК-спектры образцов были получены на приборе Specord-75M. Погрешность определения частот колебательных линий ± 2 см⁻¹. Интерпретация характеристических спектров поглощения для диагностики минералов выполнялась на основе рекомендаций [9].

Термический метод включает: а) дифференциальный термический анализ, дающий кривые нагревания (ДТА), и б) термовесовой (термогравиметрический) анализ, дающий кривые изменения веса (ТГ и ДТГ – простые и дифференциальные кривые). Подготовка образцов и анализ проводились по общепринятым методикам. Исследования проводились на дериватографе системы «Paulik- Paulik-Erdey» на базе НИИ высоких напряжений при ТПУ.

Электронная микроскопия. Методы растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии занимают особое место в изучении процессов осадкообразования в системах водоснабжения, т.к. являются единственными прямыми локальными методами визуализации морфологических и микроструктурных особенностей исследуемых объектов. По мнению исследователей, занимающихся изучением ультрадисперсного, наноразмерного минерального вещества, эти методы являются наиболее информативными [10, 11].

С появлением растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II LMU (ТГУ), совмещенным с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy мы имеем возможность изучать осадки методами сканирующей зондовой микроскопии, что позволяет получать сведения не только о строении, но и вещественном составе осадков.

Электронномикроскопические исследования проводились на базе лаборатории электронной микроскопии кафедры физики ТГАСУ и ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ГГФ ТГУ.

Методом растровой микроскопии исследована морфология осадка, образовавшегося на поверхности гранул фильтрующего материала. Наблюдения проводили на электронном микроскопе TESLA BS – 301 в режиме вторичных электронов. Образцы фильтрующей загрузки, отработавшей в фильтрах в течение различного срока, перед электронно-микроскопическими исследованиями высушивали при комнатной температуре. В процессе сушки осадки на фильтрах сохранили свою первоначальную структуру, а образцы осадков, образовавшиеся в водоподъемных трубах эксплуатационных скважин, ее утратили, превратившись в неструктурированный порошок, вследствие чего их изучение было возможно только методом ПЭМ.

Препараты для исследования просвечивающей электронной микроскопии готовили методом суспензий из образцов, предварительно диспергированных в жидкой среде. Принимая во внимание слоистую структуру осадков, формирующихся на зернистых фильтрах, препараты некоторых проб осадка были приготовлены из отделенных друг от друга механическим путем слоев, что позволило изучить особенности строения каждого слоя. Наблюдения проводили на приборе ЭМВ – 100 АК.

Таблица

Методы исследования осадков на водозаборах Томской области

Методы исследования	Место расположения водозабора и отбора проб осадков					
	Академгородок Томского научного центра			г. Томск	г. Стрежевой	п. Кисловк а
	скважины	фильтры	отстойник	фильтры	фильтры	фильтры
Химический анализ	+	+	+	+	+	+
Кислотная вытяжка	-	+	-	+	+	+
Спектральный анализ	+	+	+	+	+	+
Рентгенофазовый анализ	+	+	+	+	+	+
Инфракрасная спектроскопия	+	+	+	+	+	+
Термический анализ	-	+	+	+	+	+
Растровая электронная микроскопия	-	+	-	+	+	-
Просвечивающая электронная микроскопия	+	+	+	+	+	+

Для повышения целенаправленности минералогических определений, сужения диапазона идентификации отдельных минералов и уточнения генезиса, формирующихся на оборудовании осадков, на начальном этапе исследований нами были проведены физико-химические расчеты равновесия вод с минералами горных пород или, иначе говоря, выполнено так называемое гидрогеохимическое тестирование вероятности того или иного современного гидрогенного минералообразования.

Для получения более полного представления о способности вод к тому или иному минералообразованию, кроме химических составов вод базовых водозаборов тестировались воды более широкого спектра объектов, включая скважины водозаборов, расположенных как в северных, так и в южных районах области, отдельные родники, а также речные воды северных территорий, характеризующихся повышенными содержаниями органических веществ и более кислыми средами. Для расчетов привлекались результаты как отдельных анализов, так и средние обобщенные сведения о химическом составе вод.

Оценка равновесности вод с алюмосиликатными минералами производилась путем нанесения данных состава вод, контролируемых то или иное минеральное равновесие, на построенные по методике Р. Гаррелса и Ч. Крайста диаграммы полей устойчивости конкретных минералов, а относительно широкого спектра силикатов,

карбонатов, сульфатов, хлоридов, фторидов, и гидроокислов – расчетами показателей состояния системы «вода-порода» (индексов неравновесности), выполненными с использованием программного комплекса HydroGeo, разработанного М.Б. Букаты [12]. Также были рассчитаны органические и неорганические формы миграции минералобразующих элементов.

Такое комплексное исследование осадков систем водоснабжение было выполнено впервые, что позволило получить новые и достоверные данные об их составе и строении. В результате была установлена прямая связь между химическим и минеральным составом осадков и химическим составом вод, эксплуатируемых водозаборов, выявлена изменчивость состава и строения осадков, формирующихся на разных этапах водоподготовки даже в условиях одного водозабора.

Литература

1. Покровский Д.С. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области / Д.С. Покровский, Е.М. Дутова, Г.М. Рогов, И.В. Вологодина, А.С. Тайлашев, Д.В. Лычагин. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 176 с.
2. Матвеева Л.И. Актуальные вопросы минералогии техногенеза / Л.И. Матвеева, С.Л. Шиманович // Современные проблемы минералогии и сопредельных наук: Тез. докл. к 8 съезду Всерос. минер. об-ва, Санкт-Петербург, 9–14 июня, 1992 – СПб., 1992. – С. 23-24.
3. Методы изучения минералогического состава и органического вещества почв / Под ред. Н.С. Рабочева. – Ашхабад: Изд-во «Ылым», 1975. – 416 с.
4. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 303 с.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 488 с.
6. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Отв. ред. Н.В. Петровская. – М.: Наука, 1975. – 206 с.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
8. Фекличев В.Г. Диагностические константы минералов: Справочник. – М.: недра, 1989. – 479.
9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 175с.
10. Лютоев В.П., Кочергин, Лысюк А.Ю., Силаев В.И., Голубев Е.А., Суетин В.П. Фазовый состав и структурное состояние природных железооксидных пигментов // Доклады Академии наук. 2009. Т. 425. №3, С. 372-377.
11. Е.А. Голубев. Процессы надмолекулярного структурирования природных некристаллических веществах по данным сканирующей зондовой микроскопии. Нано- и микросистемная техника. 2001. № 3. С. 7.
12. Букаты М.Б. Рекламно-техническое описание программного комплекса HydroGeo. – М.: ВНИИЦ, 1999. – 5 с. – Номер гос. Регистрации алгоритмов и программ во Всероссийском научно-техническом центре (ВНИИЦ) № 50980000051 ПК.