

# ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В РАЙОНАХ ИНТЕНСИВНОГО ТЕХНОГЕНЕЗА

Ю. М. Зинюков

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 14 сентября 2011 г.

**Аннотация.** При оценке степени и характера техногенной метаморфизации подземных вод в условиях интенсивной техногенной нагрузки на геологическую среду существенным является выбор оценочных методов. При этом определяющее значение приобретают современные методы исследования химического состава водных объектов, инновационные технологии проведения геолого-разведочных работ в рамках мониторинга природно-техногенных взаимодействий. В данной статье характеризуются два направления исследований, придающих инновационный облик данному виду геолого-разведочных исследований: изотопный анализ подземных вод и исследование микробиологических процессов. Дополнение традиционных видов мониторинговых работ данными видами исследований повышает эффективность проведения анализа состояния геологической среды, находящейся под воздействием сложных техногенных процессов, и позволяет оптимизировать контроль и управление негативным изменением недр.

**Ключевые слова:** техногенная метаморфизация подземных вод, интенсивный техногенез, загрязнение подземных вод соединениями азота, изотопный анализ, микробиологический процесс, самоочищение подземных вод, мониторинг, оптимизация контроля и управления недропользования.

**Abstract.** The choice of estimated methods at an estimation of degree and character of technogenic change of underground waters in the conditions of intensive technogenic loading on the geological environment is very much an important point. Modern methods of research of a chemical compound of water objects, innovative technologies of carrying out of prospecting works within the limits of monitoring of natural and technogenic interactions get thus defining value. In article two directions of the researches giving innovative shape to the given kind of prospecting researches are characterised: the isotope analysis of underground waters and research of microbiological processes. Addition of traditional kinds of monitoring with the specified kinds of researches increases efficiency of carrying out of the analysis of a condition of the geological environment which are under the influence of technogenic processes, and allows to optimise the control and management of negative change of bowels.

**Key words:** technogenic change of underground waters, intensive technogenic loading, pollution of underground waters by nitrogen connections, the isotope analysis, microbiological process, self-cleaning of underground waters, monitoring, optimisation of the control and management of bowels

## Введение

В условиях интенсивной техногенной нагрузки на геологическую среду в целом и на ее самый «ранимый» элемент – подземные воды, в частности, существенным является выбор методов оценки степени и характера их метаморфизации. При этом определяющее значение приобретают современные методы исследования химического состава водных объектов, инновационные технологии проведения геологоразведочных работ в рамках мониторинга природно-техногенных взаимодействий. Одним из таких методов является изотопно-геохимическая оценка подземных вод, имеющая особое значение в связи с дифференциацией источников загрязне-

ния подземных вод и выявлением степени техногенного влияния промышленных и сельскохозяйственных (животноводческих) предприятий на качество подземной гидросферы. В работе приведены результаты исследований изотопного состава подземных вод на территории, испытывающей интенсивное техногенное влияние, как со стороны крупного промышленного предприятия, так и со стороны объектов животноводства.

В настоящее время очень остро стоит проблема загрязнения недр и особенно – подземных вод соединениями азота. Основными техногенными загрязнителями выступают нитраты и аммиак.

Для локализации очагов загрязнения и удаления нитратов и аммиака из субстрата огромное значение могут иметь микробиологические процессы,

препятствующие площадному и глубинному распространению загрязняющих соединений.

Исследование роли микробиологических процессов в естественном самоочищении подземных вод от промышленного загрязнения нитратами представляется как весьма перспективное экологическое направление в геологоразведочной науке и практике, позволяющее повысить экологическую безопасность территорий и повысить их инвестиционную привлекательность. Причем инвестиционная привлекательность объектов недропользования может носить как чисто исследовательский характер, так и сугубо практическую направленность.

В настоящей работе представлено два нетрадиционных в мониторинговых работах направления, придающих инновационный облик данному виду геологоразведочных исследований: изотопный анализ подземных вод и исследование микробиологических процессов. Дополнение традиционных видов мониторинговых работ данными видами исследований повышает эффективность проведения анализа состояния геологической среды, находящейся под воздействием сложных комплексных техногенных процессов и, в конечном счете – позволяет оптимизировать контроль и управление негативным изменением недр.

## **Результаты исследований**

### ***1. Изотопно-геохимическая оценка подземных вод***

Исследуемая территория приурочена к средней части долины реки Черная Калитва – правого притока реки Дон. Река Черная Калитва является основным водотоком юго-западной части Воронежской области, в пределах ее бассейна расположено несколько населенных пунктов областного подчинения – г. Россошь, п.г.т. Подгоренский, п.г.т. Ольховатка.

На всем протяжении реки, окружающая геологическая среда испытывает техногенную нагрузку как со стороны промышленных предприятий указанных районных центров, так и со стороны многочисленных объектов сельского хозяйства, в первую очередь – со стороны животноводческих ферм и комплексов (сс. Евстратовка, Малый Лиман, Терновка, Лощина, Старая Калитва, Морозовка, и др.).

Из промышленных предприятий наибольшей интенсивностью техногенного влияния на геологическую среду и, особенно на подземные воды, характеризуется химический комбинат по производству минеральных азотных и комплексных

удобрений – ОАО «Минудобрения» г. Россошь. Данное предприятие является одним из крупнейших в Центрально-Черноземном регионе.

Эколого-геологические условия исследуемой территории на сегодняшний день можно охарактеризовать как существенно нарушенные, и в первую очередь за счет процессов загрязнения подземных вод соединениями азота, сульфатами, хлором, натрием. Из азотных соединений основными загрязнителями являются нитраты и азот аммонийный. Источниками нитратов, аммония, сульфатов являются животноводческие фермы, формирующие аномалии загрязнения по всей долине Черной Калитвы, с превышением их концентраций до 10–20 ПДК. Накопление хлора, сульфатов и натрия сопряжено с процессами испарения грунтовых вод (испарительное концентрирование) в пойме реки, а также с техногенным влиянием мелиоративных систем, имеющих место в пределах рассматриваемой территории. Наибольшее загрязнение подземных вод указанными компонентами выявлено для территории ОАО «Минудобрения», с превышением концентраций нитратов до 300 ПДК, аммония до 1000 ПДК, сульфатов до 10 ПДК [1].

Промышленная площадка предприятия расположена на второй надпойменной террасе р. Черная Калитва. Верхняя часть геологического разреза представлена четвертичными аллювиальными отложениями мощностью 15–30 м (по литологии – преимущественно пески) и залегающей непосредственно под ними толщей верхнемеловых пород, представленных трещиноватыми мелями. Основными водоносными горизонтами, испытывающими техногенную нагрузку, соответственно являются: верхнечетвертичный водоносный горизонт, залегающий первым от поверхности, и гидравлически с ним взаимосвязанный верхнемеловой коньяк-туронский водоносный горизонт. Глубина залегания подземных вод изменяется от 1,5 до 12,0 м. Воды обоих горизонтов безнапорные, по своему химическому составу довольно пестрые, что зависит от характера расположения производственных сооружений предприятия. Величина минерализации вод, преимущественно, изменяется от 0,5 до 50 г/дм<sup>3</sup>. В целом преобладают гидрогеохимические типы, основными типобразующими ионами в которых являются сульфаты, хлор, нитраты, натрий, аммоний, генезис которых оценивается как техногенный. Подземные воды периферийной части промышленной зоны отличаются возрастанием роли гидрокарбонат-иона в типобразующей гидрогеохимической ассоциации.

Таким образом, наблюдается картина, когда в накоплении вышеперечисленных соединений в подземных водах участвуют как природные, так и техногенные факторы. Причем последние дифференцируются на промышленные и сельскохозяйственные. В связи с этим, важнейшей научно-практической задачей является выявление генезиса нитратов, азота аммонийного, сульфатов и других веществ, аномальное накопление которых в подземных водах ведет к их интенсивному загрязнению. Одним из таких методов, позволяющих идентифицировать генезис элементов химического состава подземных вод, а также дифференцировать источники их поступления по степени влияния является изотопный анализ.

Стабильные изотопы таких элементов как O, S, C, N, H нашли в настоящее время широкое применение в гидрогеоэкологических исследованиях природных и загрязненных вод [2–7]. Интенсивный техногенез, развитие промышленного и сельскохозяйственного производства являются источником поступления техногенных продуктов в подземные воды, ведущим не только к изменению содержаний компонентов их состава, но и к изменениям в соотношении изотопов.

Большинство продуктов техногенной природы сходно по своим физико-химическим характеристикам с веществами природного происхождения, что существенно затрудняет дифференциацию этих веществ и выявление источника загрязнения при помощи традиционных химических анализов.

Введение в практику гидрогеоэкологических исследований изотопного масс-спектрометрического анализа позволяет во многих случаях эффективно и с высокой степенью информативности решать задачи, связанные с эколого-геологическим мониторингом. Особенно актуальна в этом плане проблема распознавания интенсивности и направленности миграции веществ техногенной природы.

Изотопный состав серы в сульфатах, углерода в гидрокарбонатах и азота в нитратной и аммонийной форме был исследован в подземных водах четвертичного и верхнемелового водоносных горизонтов в районе промплощадки ОАО «Минудобрения» и прилегающих к предприятию территорий (села Морозовка, Евстратовка, Пинчук, Мал. Лиман) [9, 10]. Опробованию подвергались воды различных гидрогеохимических типов с широкой вариацией величин минерализации и содержаний  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  и других компонентов.

Определения выполнены из сухих навесок весом 1–1,5 г в лаборатории геохимии стабильных изотопов Института геохимии и физики минералов (г. Киев) на масс-спектрометрах МИ-1309 (сера) и МИ 1201 (углерод). Изотопный состав серы дан в промилле относительно международного стандарта CD с точностью  $\sim 0,3$  ‰. Изотопный состав углерода приведен по отношению к международному стандарту PDB с точностью  $\sim 0,4$  ‰. Определения изотопного состава азота выполнены в лаборатории института геохимии и аналитической химии им. Вернадского (ГЕОХИ) г. Москвы.

#### *Изотопный состав серы*

Сера присутствует в подземных и поверхностных водах, главным образом, в виде сульфат-иона. Широкие вариации в изотопном составе серы контролируются тремя типами процессов [7]:

1) бактериальной редукцией сульфата до «легкого»;

2) химическими обменными реакциями между сульфатами, имеющими определенные отношения  $^{34}S/^{32}S$ ;

3) вовлечением техногенной серы в техногенные потоки.

Редукция сульфата до сульфида в зависимости от условий окружающей среды может протекать по двум моделям:

1) в застойной воде в бескислородной обстановке сульфатредуцирующие бактерии способны развиваться до тех пор, пока окружающая обстановка из-за повышения концентрации  $H_2S$  перестанет быть благоприятной для редуцирования, при этом  $H_2S$  сильно обогащается изотопами легкой серой  $^{32}S$ , а сульфат-ион практически не меняет первоначальный изотопный состав;

2) при непрерывном удалении  $H_2S$  из воды, в остаточном сульфате значения  $\delta^{34}S$  возрастают по мере снижения его концентрации. Кроме этого, к числу природных факторов влияющих на вариацию  $\delta^{34}S$  относятся литологический состав горных пород, гидрогеологические особенности района. Это, прежде всего, вклад сульфатов подземного и поверхностного стоков, сульфатов атмосферных вод, растворение сульфатов осадочных толщ.

В настоящее время общее количество серы, поступающей с поверхностным стоком в подземные воды, заметно возросло за счет процессов интенсивного техногенеза. Важнейшей составляющей баланса серного загрязнения атмосферы и гидросферы служат отходы продуктов химической

промышленности. Так, по оценкам ряда исследователей, более 85% добываемой серы используется при получении серной кислоты. Из этого количества около 60% потребляется в производстве суперфосфата и сульфата аммония. Возникает необходимость в поиске способов контроля за изменениями содержаний сульфатов и выявления источников поступления серы. Одним из методов данной проблемы может быть исследование распределений стабильных изотопов серы в растворенных сульфатах [6].

На рис. 1 различными знаками показано распределение  $\delta^{34}\text{S}$  в основных источниках серы природной и серы техногенного происхождения. Здесь же представлены данные по изотопным вариациям серы в подземных водах мелового и четвертичного водоносных горизонтах района ОАО «Минудобрения»: непосредственно промплощадки и близлежащих населенных пунктов. Для сравнения использованы данные по соотношению легкого и тяжелого изотопов серы среднего течения р. Дон [4].

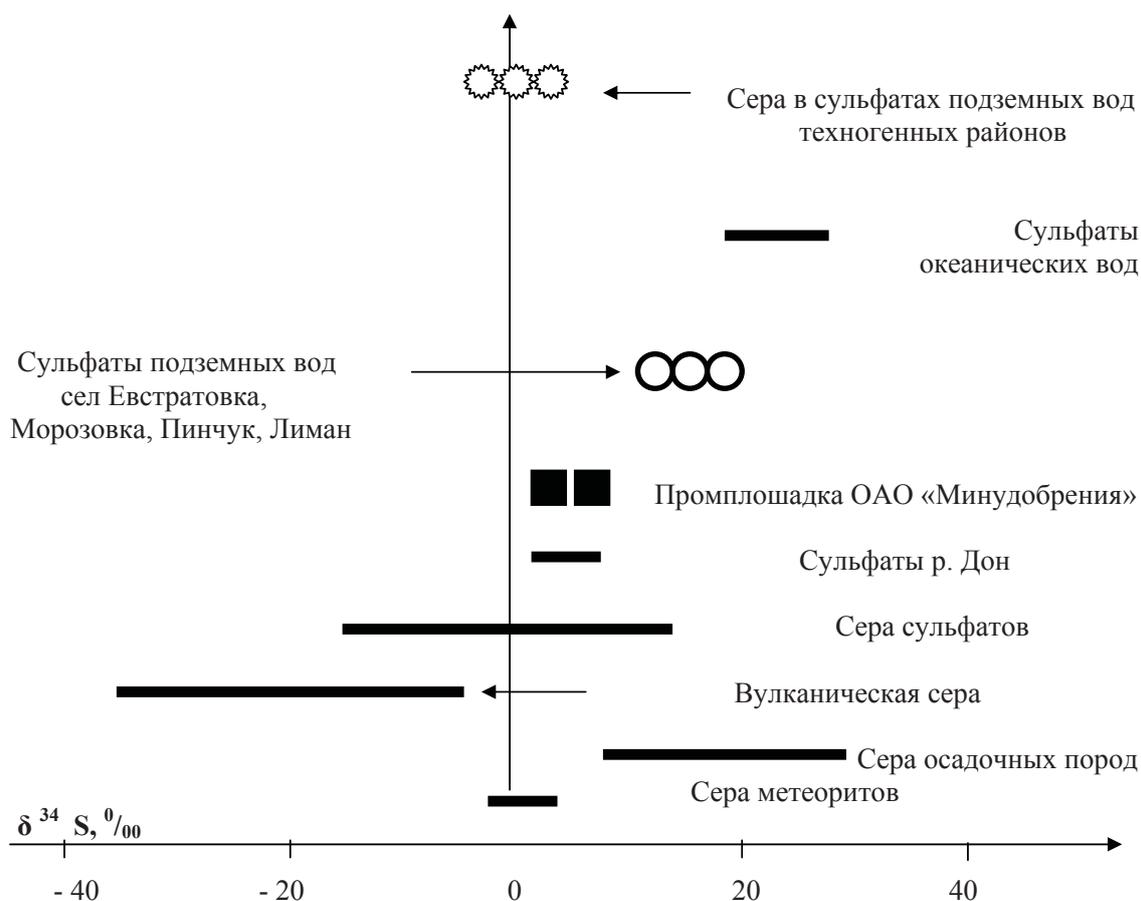


Рис. 1. Изотопные вариации серы в природных и техногенно-измененных объектах

Значения, определенные для растворенных сульфатов подземных вод промышленных районов образуют область, отличающуюся от области изотопных характеристик осадочных сульфатов. Данные по изотопному составу серы подземных вод четвертичного и мелового водоносных горизонтов свидетельствуют, во-первых, о близости их изотопных характеристик, во-вторых, о накоплении изотопов более легкой серы в сульфатах подземных вод промплощадки комбината. Последнее обстоятельство однозначно указывает на сходство изотопного состава серы сульфатов подземных вод про-

мплощадки и серы техногенных вод промышленных районов (рис.1). Вместе с тем не исключено влияние воды из р. Дон, используемой в технологическом цикле, на изотопный состав подземных вод промплощадки. По данным В.А. Гриненко, Л.Н. Гриненко [2] вода среднего течения р. Дон имеет вариацию изотопного состава серы сульфатов в пределах  $+3,5 - +6,7 \text{‰}$  (среднее значение  $+5,8 \text{‰}$ ). Напротив, воды четвертичного и мелового водоносных горизонтов за пределами промплощадки (табл. 1, 2) содержат сульфаты с более тяжелым изотопом серы, характерным для осадочных

серосодержащих пород. Важно при этом отметить, что не фиксируется прямая зависимость между содержанием сульфат – иона и изотопным составом серы, что является убедительным свидетельством отсутствия геохимической связи техногенных вод промплощадки с водами территорий близлежащих населенных пунктов. Различия же касаются только изотопного состава серы, но не концентраций сульфат – иона, которые варьируют в широких пределах для четвертичных и меловых подземных вод как непосредственно на территории промплощадки, так и за ее пределами. Можно полагать в связи с этим, что существуют два различных источника серы сульфатов – техногенный (для подземных вод района промплощадки) и литолого-геохимический (для подземных вод смежных территорий). Неперекрывающиеся области вариаций изотопного состава серы сульфатов указывают на наличие автономного гидродинамического режима, препятствующего перемещению техногенной серы в форме сульфат-иона техногенными потоками за пределы промышленной зоны.

#### *Изотопный состав азота*

Пробы для анализа были отобраны на территории промплощадки и на территории аэональных участков х. Пинчук, с. Евстратовка, х. Малый Лиман и с. Морозовка. В целях дифференциации источников, загрязняющих подземные воды района, были отобраны пробы удобрений химического комбината, отходы животноводческого комплекса (КРС) и птицефабрики.

Анализы выполнены по модифицированной методики Бремнера и Кини [8]. Аликвоты растворов 10 мл обрабатывались NaOH в вакууме, при этом выделялся азот растворенного аммония. Затем к следующей аликовоте 10 мл того же раствора добавлялся сплав Дебарда (Al, Cu, Zn) и далее при обработке полученного раствора NaOH в газообразный азот ( $N_2$ ) переходит суммарный азот иона аммония и нитрат-иона. Изотопные отношения измерялись на масс-спектрометре МИ 1201В.

Ошибка метода составляет ~ 1%. Прочерки в таблицах соответствуют тем пробам, где  $NH_4 - N$  не обнаружен и здесь  $\delta^{15}N(NH_4 + NO_3)$  и  $C(NH_4 + NO_3) - N$  отображают содержание и изотопный состав нитратов. Концентрации рассчитаны по количеству выделившегося азота, при этом принято, что азот ( $N_2$ ) выделившийся при обработке пробы № 23а NaOH соответствует концентрации аммиачного азота в пробе – 61 мг/л. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, величины  $\delta^{15}N$  как нитратной, так и аммонийной форм азота химических удобрений близки к 0 ‰, что соответствует литературным данным. Аммиак отходов ферм отличается обогащением изотопа  $^{15}N$  и хотя концентрация суммарного азота не определялась, можно считать, что изотопный состав нитрата близок к +10 ‰ или его концентрация здесь пренебрежимо мала. Интерпретация результатов позволяет сделать вывод, что подземные воды т. 21 (Евстратовка), т. 5011 (Пинчук) и т.511 (Малый Лиман) близки по изотопному составу отходам животноводческих ферм. В самостоятельную группу объединяются пробы т. 718,4046 (Морозовка), т. 4035 (Евстратовка), что дает возможность предполагать о смешении двух источников загрязнения – 0 ‰ и 10 ‰. Интерпретация результатов полученных для проб в скв. 8,23а, 25а, расположенных в пределах площадки химкомбината, вызывает определенные трудности, так как трудно исключить, по всей видимости, влияние изотопного состава поверхностных вод широко используемых в технологическом цикле предприятия. Изотопный состав поверхностных вод по литературным данным изменяется в пределах +4 – +8 ‰. Указанные трудности могут вызываться и интенсивно протекающими процессами нитрификации, денитрификации и процессами разбавления.

В целом, наблюдаются значительные отличия в содержаниях неорганического и органического азота. Органический азот (отходы КРС и ПТФ) более обогащен изотопом  $^{15}N$  в сравнении с минеральным азотом химических удобрений комбината. Это характерно как для аммонийного азота, так и для суммарного азота нитратов и аммония. Такое различие позволяет дифференцировать источники загрязнения по площади и выявлять зоны влияния техногенных объектов различного характера.

Таким образом, изотопные соотношения серы и азота в сульфатах и азотных соединениях подземных вод могут служить надежными трассерами техногенных ингредиентов. Особенно информативна в этом отношении сера сульфатов, изотопное фракционирование которой находится в прямой зависимости от интенсивности техногенного воздействия на подземные воды, что нашло свое подтверждение для исследуемой территории и подтвердило высокую степень трансформации химического состава подземных вод района ОАО «Минудобрения».

Для выработки изотопных критериев загрязненности подземных вод аналитические данные

должны быть увязаны с изотопным составом предполагаемого доминирующего поставщика загрязняющих компонентов.

Для химического производства весьма перспективно использование изотопных критериев выявления азотсодержащих техногенных продуктов. Эта проблема чрезвычайно актуальна, так как поступ-

ление нитратов в подземные воды приобретает все большие масштабы не только за счет промышленных предприятий, но и за счет сельскохозяйственной деятельности (животноводческие комплексы, птицефермы, сельхозугодья), в связи с чем возникает необходимость дифференцирования зон техногенного влияния объектов различного характера.

Таблица 1

Изотопный состав серы сульфатов и углерода гидрокарбонатов в подземных водах четвертичного горизонта

№ п/п	№ точек наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$	Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$
1	скв. 8	скважина на промплощадке	+ 6,9	-5,2
2	т. 511	колодец (х. Лиман)	+10,6	-4,0
3	т. 5011	колодец (х. Пинчук)	+15,4	-4,8
4	т. 4035	колодец (с. Евстратовка)	+11,0	-4,4
5	т. 4046	колодец (с. Морозовка)	+10,9	-4,2

Таблица 2

Изотопный состав серы сульфатов и углерода гидрокарбонатов в подземных водах мелового горизонта

№ п/п	№ точек наблюдения	Место отбора проб	Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}$	Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$
1	скв. 25а	скважина на промплощадке	+5,6	-4,5
2	т. 4029	колодец в с. Евстратовка	+13,1	-4,8
3	т. 21	скважина в с. Евстратовка	+12,6	не опр.
4	скв. 1	водозабор севернее площадки	+15,6	-5,1

Таблица 3

Результаты изотопного анализа азота растворенных соединений

№ т.н.	Характеристика	$\delta^{15}\text{N}_{(\text{NH}_4^+)}$	$\text{C}_{(\text{NH}_4^+)-\text{N}}$	$\delta^{15}\text{N}_{(\text{NO}_3^+ + \text{NH}_4^+)}$	$\text{C}_{(\text{NO}_3^+ + \text{NH}_4^+)-\text{N}}$
8	скважина, глубина 18,5 м	+8,4	285	+6,5	640
21	скважина – 82 м	–	–	+9,9	15
23а	скважина – 8,8 м	+8,5	61	–	–
25а	скважина – 11 м	–	–	+5,6	17
4046	колодец, глубина 8,5 м	–	–	+3,8	44
5011	колодец – 2,8 м	–	–	+10,6	11
4035	колодец – 5,9 м	–	–	+3,4	21
511	колодец – 4,5 м	–	–	+6,3	15
718	колодец – 13,8 м	–	–	+3,6	35
ПТФ	стоки птицефермы	+10,7	460	+9,8	н.о.
МТФ	отходы коровника	+10,5	65	н.о.	н.о.
РХЗ	гранулы аммиачной селитры	+0,7	н.о.	+0,1	н.о.
РХЗ	гранулы нитроаммофоски	+0,7	н.о.	-1,2	н.о.

## 2. Микробиологические исследования

В настоящее время особенно актуальной становится проблема изучения процессов самоочищения подземных вод от промышленного загрязнения соединениями азота.

В районе расположения химкомбината ОАО «Минудобрения» за многолетний период эксплуатации (более 35 лет) сформировалось несколько очагов загрязнения подземных вод соединениями азота.

В процессе эксплуатации предприятия в подземные воды поступают нитраты, нитриты, азот аммонийный, азотная кислота, аммиак, аммиачная селитра и другие соединения азота. В результате подземные воды в районе комбината оказались существенно трансформированы и на сегодняшний день характеризуются как очень жесткие, интенсивно загрязненные соединениями азота, а по степени минерализации в центральной части промплощадки относятся к солоноватым водам, а на отдельных участках – к соленым. Концентрации азотных соединений превышают ПДК в десятки раз, а порой и в сотни раз (по аммиаку – до тысячи и более раз).

Из азотных соединений наибольшей геохимической подвижностью обладают нитраты в силу своей химической инертности по отношению к водовмещающим породам. Ограничение подвижности нитратов происходит лишь при биологических процессах. Нитритная форма малоустойчива и в зависимости от среды миграции, нитриты либо восстанавливаются до аммония и свободного азота, либо окисляются до нитратов. Аммоний может участвовать в сорбционных и обменных процессах. В бескислородных условиях аммоний восстанавливается до свободного аммиака и может улетучиваться из подземных вод.

Быстрому развитию ареала загрязнения подземных вод в исследуемом районе способствуют следующие факторы: слабая естественная защищенность грунтовых вод, малая мощность пород зоны аэрации, высокая проницаемость пород водоносного горизонта, наличие гидравлической связи между водоносными горизонтами, гидродинамические процессы и интенсивная техногенная нагрузка.

К процессам самоочищения подземных вод можно отнести сорбцию, ионный обмен, биоаккумуляцию, некоторые биохимические процессы, окислительно-восстановительные процессы, дегазацию и разбавление подземных вод более пресными водами. В сложившейся геохимической ситуа-

ции, ведущим фактором, способным существенно влиять на миграцию соединений азота (нитратов, нитритов, аммония) в подземных водах исследуемой территории являются микробиологические процессы.

В особых техногенно-геохимических условиях миграционная активность аммония и нитратов может существенно изменяться. Так в пределах территории предприятия установлено, что площадь аммонийного загрязнения четвертично-мелового комплекса в 2 раза больше площади нитратного загрязнения (соответственно 8 км<sup>2</sup> и 4 км<sup>2</sup>) при идентичности техногенных источников. Такая картина распределения азотных соединений в районе предприятия объясняется, вероятно, следующими причинами. В условиях интенсивной инфильтрации техногенных вод, азотные соединения выступают в качестве потенциал-задающей системы с понижением величин окислительно-восстановительного потенциала (менее 300 мВ), высокими значениями окисляемости (20–36 мг/л) и возрастанием щелочности среды (рН – 8,3–9,5). Изменяющиеся геохимические условия оказываются благоприятными для миграции азота аммонийного и неблагоприятными для миграции нитратов. Температура подземных вод изменяется в пределах 7–15° (для природных условий характерны значения 7–10°, для площадки – 12–15°). Показатель Eh варьирует в пределах 240–400 мВ. Низкие значения характерны для вод, загрязненных азотными соединениями [13, 14].

Локальное развитие очага нитратного загрязнения в многолетнем разрезе, на наш взгляд, объясняется активным развитием микробиологических процессов, ведущих к трансформации азотных соединений. Проведенные мониторинговые наблюдения за микробиологическим составом подземных вод показали, что в исследуемых пробах воды содержится большое количество бактерий, способных к диссимиляционной нитратредукции, в частности к денитрификации (восстановление нитратов до газообразных продуктов – NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и, в конечном счете – к самоочищению подземных вод). Количество денитрификаторов варьировало в широком диапазоне – от 0 до 10<sup>5</sup> кл/мл – в зависимости от участков опробования. Наибольшие значения – 10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> кл/мл характерны для зон нитратного загрязнения. Полученные результаты свидетельствуют о высокой потенциальной способности микроорганизмов загрязненной зоны к нитратредукции. Процесс нитратредукции имеет большое значение для удаления нитратов из субстрата в виде

газа и препятствует их площадному и глубинному распространению. Количество нитрификаторов в исследуемых образцах изменялось в диапазоне от 0 до  $10^3$  кл./мл. Количество нитратредукторов на разных этапах исследования превышает содержание нитрификаторов.

На основании проведенных исследований можно говорить о преобладании процессов восстановления соединений азота над процессами их окисления.

Микробиологические процессы имеют большое значение для локализации очагов загрязнения и удаления нитратов из субстрата в виде газа, что препятствует их площадному и глубинному распространению [11, 12].

#### Биохимические процессы

Среди комплексов биохимических процессов, протекающих в подземных водах, важнейшее значение имеют процессы сульфатредукции, нитрификации, нитратредукции и денитрификации. В нашем случае исследовались процессы, трансформирующие азотные соединений (нитраты, нитриты, аммоний).

Нитрификация заключается в бактериальном окислении аммония до нитрата. Различают гетеро- и автотрофную нитрификацию. Первая осуществляется такими организмами как *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*, *Pseudomonas* и др. Ее роль может быть геохимически значимой только при высоком содержании в подземных водах органических веществ. Более распространенной является автотрофная нитрификация. Она сопровождается получением клетками энергии, используемой для ассимиляции углекислоты.

Окисление аммония до нитрата многостадийно и в общем виде может быть представлено следующей схемой:

$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{NOH} \rightarrow \text{ONOOH}] \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  (в скобках приведены предполагаемые продукты нитрификации).

В первую фазу нитрификации происходит окисление аммония до нитрита



микроорганизмами родов *Nitrosomonas*, *Nitrospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*, *Nitrosovibrio*. Во вторую фазу – окисление нитрита до нитрата



микроорганизмами родов *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*. Эти микроорганизмы развиваются только в узком диапазоне околонеutralных pH (что объясняется из высокой чувствительностью к

аммиаку и азотистой кислоте) при высоких концентрациях кислорода в среде.

В природе существуют различные пути восстановления нитратов. Более распространенным является процесс нитратредукции, при котором осуществляется восстановление нитратов до нитритов и аммония. Известно более 45 родов микроорганизмов, которые способны восстанавливать нитрат до нитрита или до аммония. Значительно меньшая группа микроорганизмов (известно 17 родов) способна осуществлять денитрификацию – восстанавливать нитрат до газообразных продуктов  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ . Денитрификация рассматривается как ступенчатый процесс с четырьмя ферментными комплексами:



Часто этот процесс суммируют схемой  $4\text{NO}_3^- + 5\text{C} \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{CO}_2 + 2\text{N}_2$ .

В нашем случае в подземных водах исследуемой территории сложилась специфическая физико-химическая обстановка (восстановительная обстановка с относительно низкими значениями Eh (менее 300 мВ), высокие показатели окисляемости и др.), обусловленная комплексом природных геологических и техногенных факторов, при которой широкое развитие получили процессы нитратредукции и денитрификации. Данные процессы играют положительную роль в самоочищении подземных вод от нитратного загрязнения и препятствуют расширению зон загрязнения, а также миграции нитратов к реке Черная Калитва.

При производстве микробиологических анализов использовался метод предельных разведений.

При этом готовились следующие среды.

Среда Хармса для аммонийоксиляющих бактерий

$\text{NH}_4\text{Cl} - 0,5 \text{ г}$	$\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,01 \text{ г}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,1 \text{ г}$	$\text{CaCO}_3 - 2,5 \text{ г}$
$\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0,02 \text{ г}$	Вода дистиллированная – 1000 мл

После стерилизации pH устанавливают 7,4–7,8. Перед посевом в среду вносят 1 мл раствора микроэлементов. Учет микроорганизмов производил по образованию нитритов с реактивом Грисса.

Среда Уотсона для нитритооксиляющих бактерий

$\text{NaNO}_2 - 0,07 \text{ г}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4 - 0,02 \text{ г}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,1 \text{ г}$	Вода водопроводная – 700 мл
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,006 \text{ г}$	Вода дистиллированная – 300 мл

После стерилизации pH устанавливают около 7,5. Перед посевом в среду вносят 1мл раствора микроэлементов. Учет микроорганизмов производится по убыли нитритов с реактивом Грисса.

Среда для выделения денитрификаторов

**Раствор 1:**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 1 г;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,87 г;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,54 г;  $\text{KNO}_3$  – 5 г;

источник углерода – 4 г (цитрат натрия); вода дистиллированная – 100 мл.

**Раствор 2:**  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,2 г; вода дистиллированная – 100 мл.

**Раствор 3:**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,1 г;  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 0,01 г;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 0,01 г;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,01 г;  $\text{HCl}$  0,1 N – 100 мл.

К стерильному раствору 1 добавляют асептически по 10 мл раствора 2 и раствора 3.

При необходимости, добавляют 15 г агара на 1 л в раствор 1 до его автоклавирования.

Учет продуктов реакции производится по газообразному азоту или его соединениям, по аммиаку и по нитритам.

Таблица 3

## Результаты микробиологического анализа вод

Номер водопункта	Содержание микроорганизмов в пробах воды (количество клеток на миллилитр)		
	Нитратредукторы	Нитрификаторы (I)	Местоположение
с.12	$10^5$	10	Поля фильтрации
12н	$10^3$	$10^3$	Поля фильтрации
105	$10^3$	$10^2$	Аммиакохранилище
109	$10^2$	0	Вне площадки
181	$10^2$	10	Вне площадки
25	$10^2$	0	Шламонакопители
24а	$10^2$	10	Шламонакопители
22а	$10^3$	$10^2$	Шламонакопители
4н	10	10	Шламонакопители
21	$10^3$	10	Шламонакопители
513	10	0	Река Черная Калитва
517	$10^3$	0	Ручей
25а	$10^3$	0	Шламонакопители
1203	$10^4$	10	Пруды-накопители
108	10	0	Вне площадки

## Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что на исследуемой территории сложилась уникальная геохимическая ситуация, при которой имеет место интенсивное загрязнение подземных вод нитратами и азотом аммонийным (с формированием зон высокоаномальных загрязнений), с одной стороны, и их стабильное положение во времени (в определенных границах), связанное с активным протеканием микробиологических процессов, ведущих к самоочищению подземных вод от нитратов, с другой стороны.

Исследование роли микробиологических процессов в естественном самоочищении подземных вод от промышленного загрязнения нитратами представляется как весьма перспективное экологическое направление в науке и практике, позволя-

ющее оптимизировать работы в рамках обеспечения экологической безопасности территорий промышленных зон. В целом же, изучение специфики протекания геохимических и биохимических процессов, очищающих недра, призвано повысить инвестиционную привлекательность подобного рода уникальных объектов.

Таким образом, введение изотопных и микробиологических исследований в мониторинг геологической среды позволяет оптимизировать анализ и управление природно-техногенными взаимодействиями и недропользованием в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров В. Л. Мониторинг природно-технических экосистем / В. Л. Бочаров, Ю. М. Зинюков, Л. А. Смоляницкий. – Воронеж : Истоки, 2000. – 226 с.

2. *Гриненко В. А.* Геохимия изотопов серы / В. А. Гриненко, Л. Н. Гриненко. – М. : Наука, 1974.

3. *Иванов В. В.* Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / В. В. Иванов ; под ред. Э. К. Буренкова. – М. : Недра, 1994. – Кн. 2: Главные р-элементы. – 303 с.

4. *Никаноров А. М.* Стабильные изотопы в гидрогеохимии / А. М. Никаноров, Ю. А. Федоров. – Л. : Гидрометеоздат, 1988. – 280 с.

5. *Посохов Е. В.* Общая гидрогеохимия / Е. В. Посохов. – Л. : Недра, 1975. – 208 с.

6. *Тихомиров А. В.* Изотопные метки в изучении окружающей среды / А. В. Тихомиров // Природа. – 1990. – № 5.

7. *Хевс И.* Геохимия стабильных изотопов / И. Хевс. – М. : Мир, 1983. – 200 с.

8. *Bremner J. M.* Determination and isotope-ratio analysis of different form of nitrogen in soils / J. M. Bremner, D. R. Keeney // Soil science Society American Proceedings. – 1966. – V. 30.

9. *Бочаров В. Л.* Изотопно-геохимическая характеристика подземных вод района ОАО «Минудобрения» г. Россошь / В. Л. Бочаров, Ю. М. Зинюков // Вест. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология. – 1997. – № 4. – С. 158–163.

10. *Бочаров В. Л.* Новые данные по распределению стабильных изотопов в природных и техногенно метаморфизованных водах / В. Л. Бочаров, Ю. М. Зинюков // Вест. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология. – 2000. – № 10. – С. 188–193.

11. *Зинюков Ю. М.* Роль микробиологических процессов в естественном самоочищении подземных вод от нитратного загрязнения на территории предприятия химической промышленности / Ю. М. Зинюков, М. Ю. Грабович, С. П. Пасмарнова // Новые идеи в науках о Земле : матер. докл. VII Международ. конференции / МГГРУ. – М., 2005. – Т. 4. – С. 127.

12. *Зинюков Ю. М.* Самоочищение подземных вод от промышленного загрязнения соединениями азота на территории ОАО «Минудобрения» г. Россошь / Ю. М. Зинюков, А. Н. Комов // Экология ЦЧО РФ. – 2006. – № 1 (16). – С. 54–55.

13. *Зинюков Ю. М.* Особенности организации мониторинга природно-технической системы «ОАО «Минудобрения» – геологическая среда (г. Россошь) / Ю. М. Зинюков // Мониторинг геологических, литотехнических и эколого-геологических систем : труды Междунар. науч. конф., Москва, геологический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 24–25 мая 2007 г. – М. : Изд-во Московского университета, 2007. – С. 153–154.

14. *Бочаров В. Л.* Факторы миграции техногенных соединений азота в подземных водах территорий с интенсивной техногенной нагрузкой / В. Л. Бочаров, Ю. М. Зинюков, А. Н. Илющенко // Труды Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в экологии». – Воронеж : Менеджер, 2002. – С. 200–206.

*Воронежский государственный университет*

*Ю. М. Зинюков, кандидат технических наук, доцент кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии*

*Тел. 8 (473) 220-89-80*

*zinukov@rambler.ru*

*Voronezh State University*

*Yu. M. Zinyukov, Candidate of the Technical Sciences, Senior lecturer of Chair of Hydrogeology, Engineering Geology and Geoecology*

*Tel. 8 (473) 220-89-80*

*zinukov@rambler.ru*