

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИАМУРЬЯ

*В.В. Кулаков, Л.М. Кондратьева*

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск*

Поступила в редакцию 30 января 2007 г.

В связи с проблемой использования для хозяйственно-питьевых нужд населения Приамурья подземных вод, содержащих повышенные концентрации железа и марганца, в 1990–2000 годах выполнялись комплексные гидрогеохимические и микробиологические исследования на водозаборах подземных вод, разведочных гидрогеологических и эксплуатационных скважинах, на специально созданных опытных технологических установках очистки подземных вод в пласте. Работы проводились для оценки возможности и эффективности удаления этих компонентов из воды непосредственно в водоносном горизонте. Основой методов очистки подземных вод от железа и марганца непосредственно в природных условиях является теория биологических и гидрогеохимических процессов в литосфере на основе создания техногенных биогеохимических барьеров и взаимодействия природных и насыщенных кислородом подземных вод в системе вода–порода водоносного горизонта.

*Ключевые слова: гидрогеохимия, микробиология, подземные воды, обезжелезивание, Приамурье.*

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем Приамурья является низкое качество поверхностных вод в связи с трансграничным загрязнением р. Амур [5, 6]. Загрязнение воды в р. Амур разнообразными органическими веществами значительно затрудняет процессы водоподготовки, особенно с использованием технологии хлорирования, т.к. в этом случае возрастает риск образования токсичных хлорсодержащих органических соединений [7]. Кроме того, в северном Приамурье (рис. 1) многие реки, имеющие водосборные площади до 4000 км<sup>2</sup>, в зимний период перемерзают, из-за чего подземные воды становятся единственным источником водоснабжения. Альтернативным подходом обеспечения населения питьевой водой является расширение масштабов использования подземных вод. Однако многие из месторождений подземных вод территории содержат повышенные концентрации железа и марганца.

В настоящей работе рассматривается возможность активизации природных биогеохимических процессов по очистке подземных вод непосредственно в водоносных горизонтах, и приводятся данные апробации технологии обезжелезивания и деманганации подземных вод в пласте для хозяйственно-питьевого водоснабжения в условиях Приамурья.

Большинство крупных месторождений подземных вод Приамурья с обеспеченными эксплуатаци-

онными запасами не удовлетворяют нормативным показателям для питьевой воды из-за повышенного содержания железа (до 30 мг/дм<sup>3</sup>) и марганца (до 2.5 мг/дм<sup>3</sup>) [11, 15]. Для снабжения городов и поселков качественной водой требуется проведение специальной водоподготовки – обезжелезивание и деманганация.

Проблема очистки подземных вод от железа и марганца при использовании их для питьевых нужд является актуальной для многих районов Сибири и Дальнего Востока России. Проектными институтами и специализированными организациями многие десятилетия развивалась и совершенствовалась технология очистки воды от железа и марганца на поверхностных станциях и установках обезжелезивания, в том числе и с использованием реагентов. Эти методы очистки использовались как для поверхностных, так и для подземных вод.

К настоящему времени в дальнем зарубежье эксплуатируется более 5000 установок обезжелезивания и деманганации подземных вод непосредственно в водоносном горизонте, которые выгодно отличаются от наземных станций обезжелезивания [1, 12, 13, 18, 19, 21]. Природное содержание железа в подземных водах на этих действующих установках очистки в пласте достигает 38 мг/дм<sup>3</sup>, а марганца – 2 мг/дм<sup>3</sup>. Применение технологии очистки подземных вод в пласте позволяет удалять эти компоненты до кон-

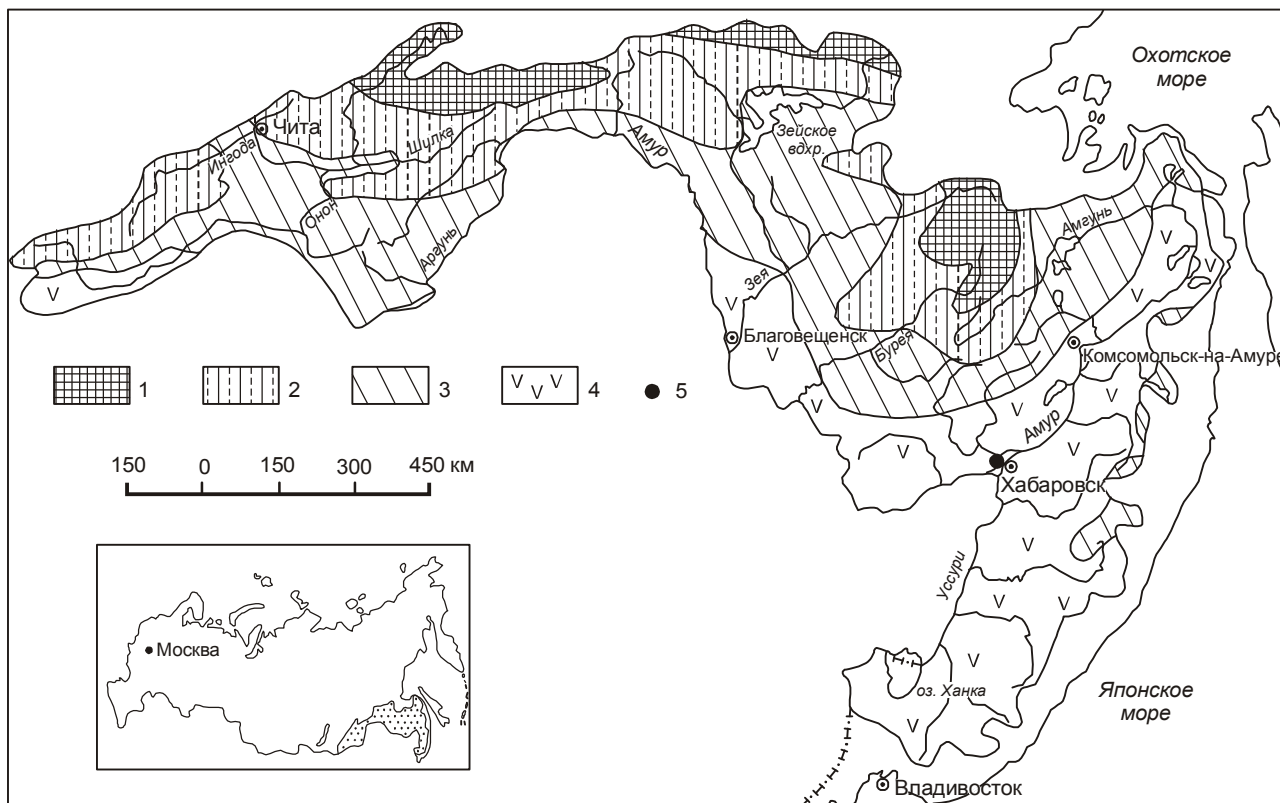


Рис. 1. Расположение участка исследований в бассейне р. Амур.

1–4 – распространение многолетнемерзлых пород в бассейне р. Амур: 1 – сплошное (>90% площади), 2 – прерывистое (50–90%), 3 – островное (< 50%), 4 – сезонно-мерзлые породы; 5 – Тунгусское месторождение подземных вод.

концентраций менее  $0.1 \text{ мг/дм}^3$  (для железа) и менее  $0.05 \text{ мг/дм}^3$  (для марганца) в соответствии с более жесткими, чем в России, нормативными требованиями, предъявляемыми к питьевой воде международными стандартами.

#### ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

По данным С.Р. Крайнова [8, 9], в маломинерализованных бескислородных-бессульфидных околонейтральных водах при концентрациях  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} < 200 \text{ мг/дм}^3$  доля катионной формы  $\text{Fe}^{2+}$  достигает максимума (81–99%). Расчетные и экспериментальные исследования форм миграции железа показали [3], что в этих водах неорганические формы железа образуют по своей растворимости следующий ряд:



С ростом минерализации вод процент содержания  $\text{Fe}^{2+}$  снижается за счет образования комплексных форм  $\text{FeSO}_4^0$ ,  $\text{FeHCO}_3^+$ ,  $\text{FeCO}_3^0$ . Доля железоорганических соединений в общей массе миграционных форм закисного железа в данных водах незначитель-

на. По оценкам разных авторов, она не превышает 3–10% от общей суммы железа [8, 9, 15].

Формы миграции железа в подземных водах Среднеамурского артезианского бассейна и других территорий Приамурья были исследованы при выполнении опытно-технологических исследований по обезжелезиванию подземных вод в пласте на Тунгусском месторождении и Мостовом участке Хурбинского месторождения [13, 15, 17]. Существование в подземных водах этих месторождений закисного железа в катионной форме является предпосылкой его быстрого осаждения при искусственной аэрации.

Марганец может существовать в 10 валентных состояниях от -3 до +7. В связи с этим возможно большое количество ионных форм в комбинациях как с неорганическими, так и органическими лигандами. Подземные воды содержат марганец, вымываемый, как и железо, из почв и горных пород. Переходу марганца в растворимые формы способствуют низкие значения pH водной среды, глеевые почвы, преобладающие в зонах умеренного и избыточного увлажнения. Основной формой миграции марганца (> 95%) в маломинерализованных бескислородных

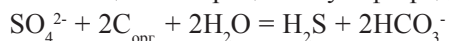
и бессульфидных подземных водах с pH от 6 до 8 является ион  $Mn^{2+}$ .

Концентрации марганца в подземных водах изменяются от следовых количеств до 2–3 мг/дм<sup>3</sup>. В круговороте марганца в почве участвуют ионы  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . При биологическом окислении  $Mn^{2+}$  превращается в  $Mn^{3+}$  и затем снова восстанавливается в  $Mn^{2+}$ . Окислительная способность высших ионов возрастает с увеличением кислотности среды.

В подземных водах кроме макрокомпонентов ( $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и др.) в заметных количествах могут содержаться ионы  $H^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $H_3SiO_4^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ; сульфидные соединения –  $H_2S$  и  $HS^-$ , органические вещества, газы, микроорганизмы.

Накоплению сероводорода в подземных водах препятствует не только общее низкое содержание сульфатного иона, но и постоянное присутствие в растворе закиси железа, которая улавливает и связывает даже следовые количества  $H_2S$ . Поэтому железо, находясь в избытке, сдерживает появление сероводорода в газовой фазе.

По данным А.И. Труфанова [15], сероводород в подземных водах района отмечается исключительно в изолированных водоносных горизонтах с анаэробной обстановкой и в очень низких концентрациях (от следов до десятых долей миллиграмма в литре). Наиболее вероятным источником сероводорода в подземных водах является бактериальное разложение органических веществ в процессе сульфатредукции:



Образующийся в результате этой реакции  $H_2S$  снижает окислительно-восстановительный потенциал подземных вод.

Согласно выполненным анализам воды из Мостового водозабора в г. Комсомольске-на-Амуре расчетные значения  $H_2S$  при pH воды 6.7–6.8 составляли 0.02–1.46 мг/дм<sup>3</sup> (при Eh 70–135 mV). Низкие отрицательные значения Eh (меньше минус 55–70 mV) в подземных водах возникают за счет процессов сульфатредукции и контролируются содержанием  $H_2S$  в воде.

#### ТЕХНОЛОГИЯ ВОДОПОДГОТОВКИ В ПЛАСТЕ

Технология обезжелезивания и деманганации подземных вод непосредственно в водоносном горизонте опирается на возможность формирования биогеохимических барьеров путем создания непосредственно в водоносном пласте на участке расположения водозаборных скважин гидрогеохимических зон, резко отличающихся по окислительно-восстановительным параметрам от природных условий. Мето-

дика заключается в воздействии кислородом, которым подземные воды насыщаются в водоносном горизонте [4]. Смена восстановительной обстановки в водоносном горизонте в интервале установки фильтров водозаборных скважин на окислительную активизирует биохимическую активность железо- и марганецоксилирующих бактерий, которые извлекают из воды железо и марганец, тем самым очищая воду. Отмирая, бактерии заполняют осадком гидроксидов железа и марганца поровое пространство водоносного горизонта (преимущественно поры малого размера с капиллярной, а не гравитационной подземной водой).

В результате искусственной аэрации подземных вод в водоносном горизонте на окисление 1 мг  $Fe^{2+}$  расходуется 0,143 мг  $O_2$ . При температуре пластовых вод 5–7 °С в них растворяется около 10 мг/дм<sup>3</sup> кислорода. Теоретически этого количества достаточно для окисления около 70 мг/дм<sup>3</sup> железа, если кислород не будет расходоваться на окисление других компонентов.

При очистке воды  $Mn^{7+}$  переходит в формы  $Mn^{2+}$  и  $Mn^{4+}$ . Четырехвалентная форма марганца, определяющая изменение окраски воды, практически нерастворима в ней и задерживается при фильтрации. Остаточные концентрации  $Mn^{2+}$  в воде могут значительно колебаться. Это обусловлено различной растворимостью соединений марганца при разных значениях pH. При нейтральных и высоких значениях pH марганец выпадает в осадок в виде оксидов, но при снижении pH вновь переходит в раствор.

Использование технологии обезжелезивания и деманганации подземных вод в пласте по сравнению с традиционными поверхностными установками более экономично. Капитальные вложения на сооружение установок обезжелезивания в пласте в 3–5 раз меньше по сравнению с необходимыми для поверхностных станций обезжелезивания, а эксплуатационные расходы не превышают 15 % от затрат на стандартных поверхностных станциях обезжелезивания. Кроме того, снимаются экологические трудности по утилизации промывных вод, количество которых на поверхностных установках водоподготовки может достигать 15–20 % от объема водоотбора.

Для выбора эффективной технологии очистки подземных вод Тунгусского месторождения в районе г. Хабаровска в 1993–2000 гг. выполнены опытные работы по обезжелезиванию подземных вод в пласте на специально созданных пилотных установках: однокважинной (дуплетной) – опытные скважины № № 1 и 2, и многоскважинной – опытная скважина № 3 с 9-ю инъекционными скважинами, располо-

женными по окружности в радиусе до 15 м от опытной [12, 13].

В результате геологоразведочных и опытных работ на технологических установках очистки подземных вод в пласте установлены низкие значения pH вследствие высокого природного содержания  $\text{CO}_2$  (табл. 1).

Подземные воды в скважинах были бесцветными, прозрачными, иногда со слабым запахом сероводорода, по величине сухого остатка характеризовались как ультрапресные ( $0.12\text{--}0.15 \text{ г/дм}^3$ ), мягкие, а по ионному макрокомпонентному составу – гидрокарбонатные натриево-магниевые-кальциевые. Величина общей жесткости составляла  $1.0\text{--}1.4 \text{ мг-экв/дм}^3$ . Приведенные соотношения макрокомпонентов характерны для всех подземных вод месторождения. Максимальные концентрации железа общего в эксплуатационных скважинах в районе Тунгусского месторождения находились в пределах от 15.3 до  $25 \text{ мг/дм}^3$ , а марганца – от 0.54 до  $0.71 \text{ мг/дм}^3$ . В опробованных скважинах концентрация растворенной двуокиси углерода в воде составляла  $130\text{--}198 \text{ мг/дм}^3$ , pH воды изменялось незначительно ( $6.0\text{--}6.3$ ), а Eh варьировало от  $-59$  до  $+57 \text{ мВ}$ .

Существование в подземных водах Тунгусского месторождения железа и марганца в простейших формах определяет их быстрое осаждение при аэрации. Поскольку универсальные компоненты, определяющие окислительно-восстановительный потенциал воды (кислород и сера) [9], в подземных водах Тунгусского месторождения содержатся в минимальных концентрациях, система железа приобретает в них потенциалзадающую роль.

В песчаной фракции водовмещающих пород с глубины примерно  $25\text{--}30 \text{ м}$  установлено наличие сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ). Его содержание увеличивается с глубиной, при одновременном уменьшении концентраций растворенного в воде железа, и достигает  $0.6\text{--}2.8 \%$  на глубине  $55\text{--}67 \text{ м}$ . Содержание железа в воде на этой глубине было минимальным (не более  $10\text{--}15 \text{ мг/дм}^3$ ). Этот нижний интервал разреза отделяется от верхнего выдержанными слоями песчаников, конгломератов и гравелитов с глинистым и железисто-карбонатным цементом.

Величина окислительно-восстановительного потенциала Eh при опытно-технологических исследованиях в начале зарядки пласта была низкой (около  $150 \text{ мВ}$ ). Увеличение Eh до  $400 \text{ мВ}$  на односкважинных установках (скважины №№ 1 и 2) началось только в четвертом цикле опытных работ (примерно через  $55\text{--}60$  суток от начала налива-откачки обогащенных кислородом вод). В процессе опытных работ по зарядке пласта аэрированной водой концентрация

Таблица 1. Физико-химические показатели состава подземных вод до зарядки пласта на многоскважинной установке (скв. № 3).

№ скв.	Дата отбора	Жесткость общая мг-экв./л	Щелочность мг-экв./дм <sup>3</sup>	pH	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>											Окисляемость, мгО <sub>2</sub> /л	О <sub>2</sub> растворимый, мгО <sub>2</sub> /л	Электропроводность, мС	Eh, мВ		
					Сухой остаток	Ca	Mg	Fe общ.	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn	NH <sub>4</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>					NO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> св.
3	5.09.94	1.65	-	6.25	130	19.0	8.5	10.9	-	-	0.52	2.1	2.35	8.8	0.09	1.62	140.8	2.96	1.6	-	-
3	4.10.94	1.3	2.5	6.19	128	11.34	8.99	27.75	26.95	0.8	1.14	0.17	0.6	3.7	0.01	0	154	5.76	1.11	231	133
101	4.10.94	1.8	2.43	5.85	130	13.2	13.86	24.0	22.5	1.5	0.8	0.7	0.55	9.7	0.01	1.15	176	4.85	0.59	223	83
102	4.10.94	2.0	2.53	6.1	148.8	11.34	17.5	28.0	26.0	2.0	1.18	0.46	0.4	2.0	0.01	0.46	158.4	4.85	0.74	237	83
103	4.10.94	1.6	2.5	5.97	135.6	12.85	11.6	24.5	24.0	0.5	1.26	0.58	0.6	3.7	0.01	0.69	254	4.76	0.96	240	93
201	4.10.94	1.8	2.46	6.02	132.8	12.47	14.3	26.0	24.5	1.5	0.97	0.63	0.4	12.6	0.01	0.92	176	5.92	0.51	233	132
202	4.10.94	1.9	2.7	6.04	156	13.2	15	28.5	26.5	2.0	0.92	0.49	0.7	6.0	0.01	0.46	202.4	5.19	0.26	243	125
203	4.10.94	1.6	2.4	6.03	144	10.96	12.88	27.0	24.5	2.5	1.9	0.73	0.6	4.1	0.01	1.38	167.2	3.21	0.59	232	107
204	4.10.94	1.76	2.45	6.01	140	10.58	15.0	30.5	27.5	3.0	1.0	0.46	0.7	7.6	0.01	0.44	176	5.76	0.63	244	109
205	4.10.94	1.78	2.36	5.96	128	12.47	14.1	23.5	20.5	3	0.88	0.61	0.5	8.0	0.01	0.69	211.2	5.36	0.22	226	122
206	4.10.94	1.8	2.13	6.01	145.2	12.0	14.1	20.0	18.5	1.5	0.77	0.53	0.7	16.8	0.01	0.46	176	4.41	0.59	217	116

Примечание. - не определялось.

железа постепенно уменьшалась, и в третьем–четвертом циклах его содержание соответствовало нормативным требованиям к качеству питьевой воды (0.3 мг/дм<sup>3</sup>). Однако содержание марганца оставалось высоким (0.5–0.7 мг/дм<sup>3</sup>).

Преимущества активизации процессов восстановления железа (осаждения в водоносном горизонте), а также и марганца при очистке и улучшении качества подземных вод до нормативных значений были экспериментально доказаны на многоскважинной установке (скважина № 3). Расположение скважин технологической установки, изменения концентраций железа и марганца в подземных водах до начала и в конце опытных работ приведены на рис. 2. Основные физико-химические показатели качества подземных вод до начала опытно-технологических работ представлены в табл. 1.

На последнем этапе опытных работ на многоскважинной установке по зарядке водоносного горизонта кислородом (с 19.09.95 г. по 01.11.95 г.) концентрация железа в скважине № 3 на протяжении более месяца не превышала 0.3 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Содержание марганца понизилось до 0.10 мг/дм<sup>3</sup> и менее и достигло нормативного значения. Концентрация СО<sub>2</sub>св. составила 47,1 мг/дм<sup>3</sup>, рН – 6,3, Eh достигло + 200–300 mV (табл. 2).

Проведенные работы продемонстрировали динамику изменения качества подземных вод в результате формирования биогеохимического барьера. Концентрации железа в откачиваемой воде понизились с 15–20 мг/дм<sup>3</sup> до 0.3 мг/дм<sup>3</sup> и менее. Содержание марганца за этот период снизилось с 0.9–1.2 мг/дм<sup>3</sup> до менее 0.1 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 3). Как видно из полученных материалов, на участке опытной многоскважинной установки в водоносном пласте в течение четырех месяцев сформировалась активная зона (биогеохимический барьер) радиусом более 15 м (рис. 2).

#### МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Первые сведения о микробиологических исследованиях подземных вод Среднеамурского артезианского бассейна в Приамурье приводятся в работах А.И. Труфанова [15] и Г.П. Чайковского с соавторами [16, 17]. В подземных водах в условиях окислительной обстановки на Южном водозаборе г. Хабаровска ими были выявлены бактерии рода *Leptothryx* и *Gallionella*, а в окислительно-восстановительной обстановке на водозаборе в поселке Горького – сульфатредуцирующие бактерии *Desulfatamaculum* и *Desulfovibrio*.

Известно, что на процесс деманганации и деферризации влияют железо- и марганец-поглощаю-

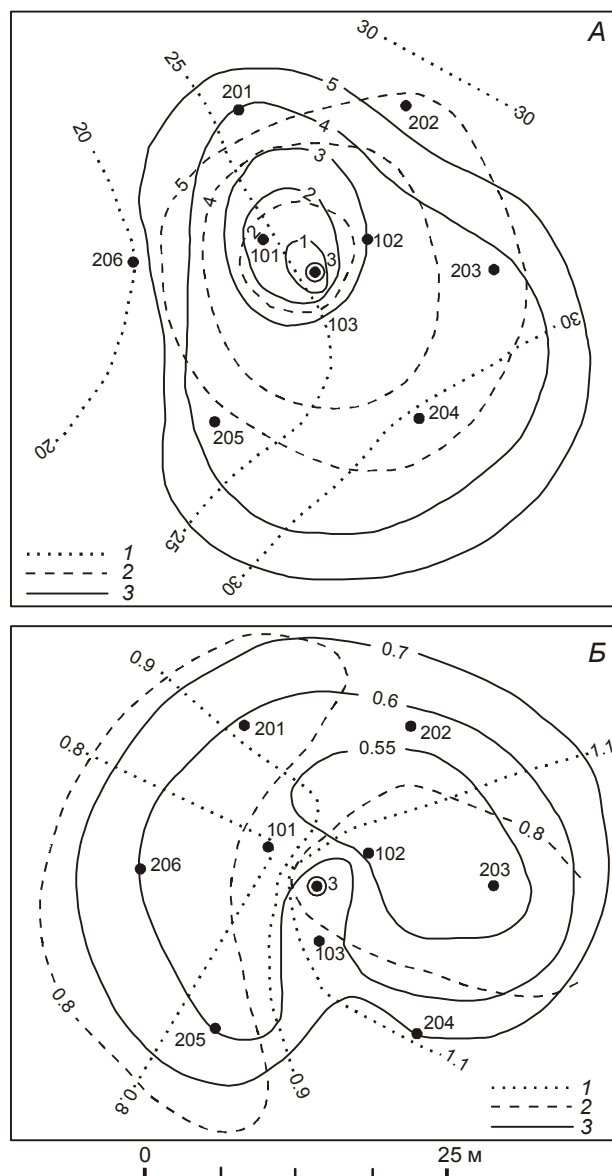


Рис. 2. Содержание Fe (А) и Mn (Б), мг/дм<sup>3</sup>, в подземных водах на многоскважинной установке (скв. №3).

1 – до начала опытных работ (04.10.94), 2 – в период опытного цикла аэрации (23.09.95), 3 – в конце опытного цикла (29.08.95).

щие бактерии [2, 3, 10]. Только у пяти видов микроорганизмов – *Leptothrix ochracea*, *L. trichogenes*, *Gallionella ferruginea*, *G. minor*, *G. major* – достаточно полно выражены все существенные признаки железобактерий. Эти пять форм принадлежат к хемоавтотрофным микроорганизмам, использующим в качестве источника энергии неорганические вещества. Наибольшее значение для железобактерий играет концентрация растворенных в воде закисных соединений бикарбоната железа. Содержание его в воде, где обильно развиваются железобактерии, колеблет-

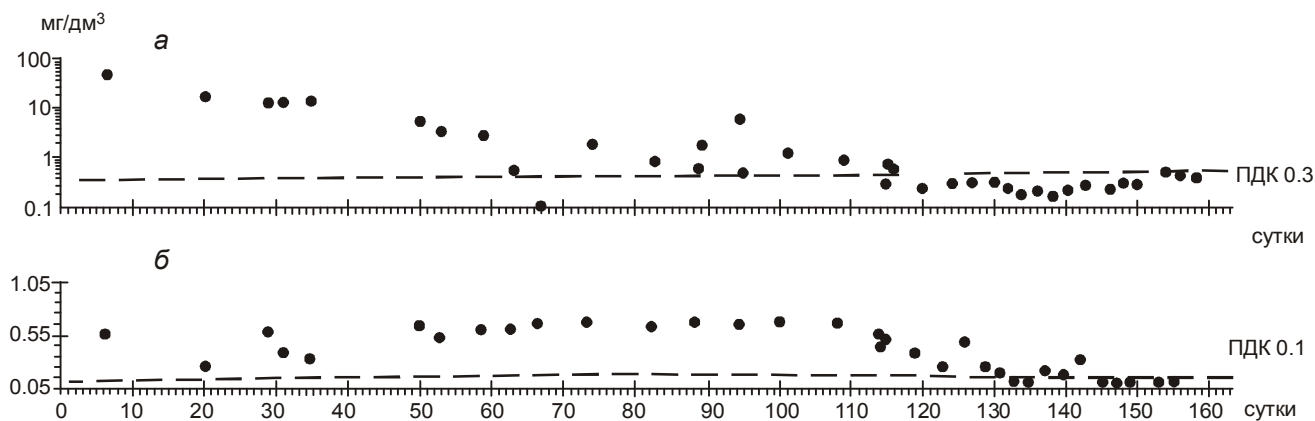


Рис. 3. Концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  (а) и  $Mn$  (б) в воде скважины № 3 на многоскважинной установке.

Таблица 2. Химический состав подземных вод скважины № 3 после зарядки пласта в сравнении со скважинами на площади Тунгусского месторождения.

Тип и номер скважины		Эксплуатационная № 30-52	Опытная №1	Наливная № 201	Опытная № 3	
Интервал установки рабочей части фильтра		28.9-40.5 51.4-57.4	31-44	20-35	23-35	
Дата опробования		4.03.93	4.08.93	4.10.94	1.11.95	
pH		6.33	6.7	6.02	6.3	
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>		154.0	143.0	132.8	124.5	
Окисляемость, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>		2.0	2.6	5.92	2.0	
СО <sub>2</sub> св., мг/дм <sup>3</sup>			67.1	176.0	47.1	
SiO <sub>2</sub> мг/дм <sup>3</sup>		56.6	50.4		32.4	
Жесткость общая, мг-экв/дм <sup>3</sup>		1.38	1.27		0.95	
Содержание компонентов, мг/дм <sup>3</sup>	Анионы	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	109.8	106.7	150.1	64.1
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<2	<2	12.6	24.5
		Cl <sup>-</sup>	3.2	1.4	0.4	1.8
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<0.4	<0.4	0.92	<0.4
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.05	<0.01	0.01	0.01
	Катионы	Ca <sup>2+</sup>	17.0	15.0	12.47	11.1
		Mg <sup>2+</sup>	6.5	6.3	14.3	4.8
		Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	9.7+1.9	10.8+1.5	26.4+2.7	14.0+2.2
		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.7	<1	0.63	<0.1
		Fe <sub>общ</sub>	15.8	16.4	26.0	0.3
		Mn	0.73	0.53	0.97	0.10
		Al	0.13	<0.01		

ся от 10 до 30–40 мг/дм<sup>3</sup>. Оптимальна для развития железобактерий слабокислая среда с pH от 3,5 до 7,6.

Наиболее изученным представителем нитчатых бактерий, накапливающих окислы марганца, является *Leptothrix (Sphaerolutilus) discoformis*, но окисление марганца осуществляют также *L. lopholea*, *L. pseudochracea*, *L. cholodnii*, *L. sideropus*, *Crenothrix manganifera*, *Siderocapsa* sp., *Naumannella* sp.

Известен биохимический метод для удаления марганца из воды на поверхностных установках с использованием марганецпотребляющих бактерий. Для этого на зернах загрузки фильтра осуществляют иммобилизацию бактерий *Metallogenium personatum*,

*Caulococcus manganifer*, *Bacteria manganicus* с последующим фильтрованием обрабатываемой воды. Бактерии, отмирая, образуют на фильтрах пористую массу, содержащую большое количество оксида марганца, катализирующего дальнейшее окисление  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{4+}$ , т.е. переводя его нерастворимую форму [14].

В 1994–1998 гг. микробиологические исследования структуры микробных комплексов в подземных водах Тунгусского месторождения проводились ИВЭП ДВО РАН [20]. Исследования показали, что в подземных водах данного месторождения преобладали медленно растущие олиготрофные формы бакте-

рий, которые обитают в природных водах с низким содержанием растворенных органических веществ (до 1 мг/дм<sup>3</sup>) и низкой минерализацией. Такие воды характерны для чистых горных рек, относящихся к эталонно-чистым водным источникам.

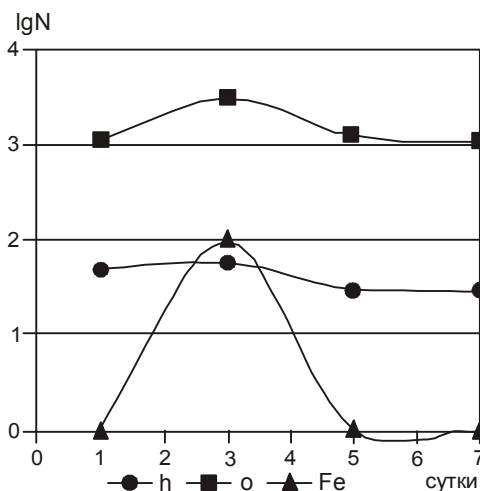


Рис. 4. Динамика общей численности (h), олиготрофных (o) микроорганизмов и железобактерий (Fe) при откачке подземных вод (скважина № 1).

Железо-марганецоксилирующие бактерии составляли незначительную долю в структуре микробного сообщества подземных вод на данном участке. Их можно было зафиксировать стандартными методами во время откачки из скважин (№ 1 дуплетной установки) на третьи сутки после аэрации водной среды (рис. 4). В результате аэрации подземных вод через экспериментальные скважины (№№ 1 и 2) происходила активизация биохимических процессов. Максимальная численность бактерий отмечена в скважинах № 53 и 55 (рис. 5, табл. 3), в которых фильтры были установлены на небольшой глубине (6–10 м). Зона распространения эффекта аэрации доходила до 50 м (скважина № 55). Явный рост численности железобактерий был установлен только в экспериментальных скважинах № 1 и 2 и в скважине № 55. В момент насыщения пластовых вод кислородом в скважине № 1 численность олиготрофных бактерий увеличивалась в 50 раз.

Уменьшение содержания кислорода в пластовых водах сопровождалось падением численности микробных комплексов. Так, в ходе 3-го цикла откачки-налива скважины №1 низкие концентрации кислорода в скважине № 51 на глубине 31–44 м не способствовали развитию железобактерий.

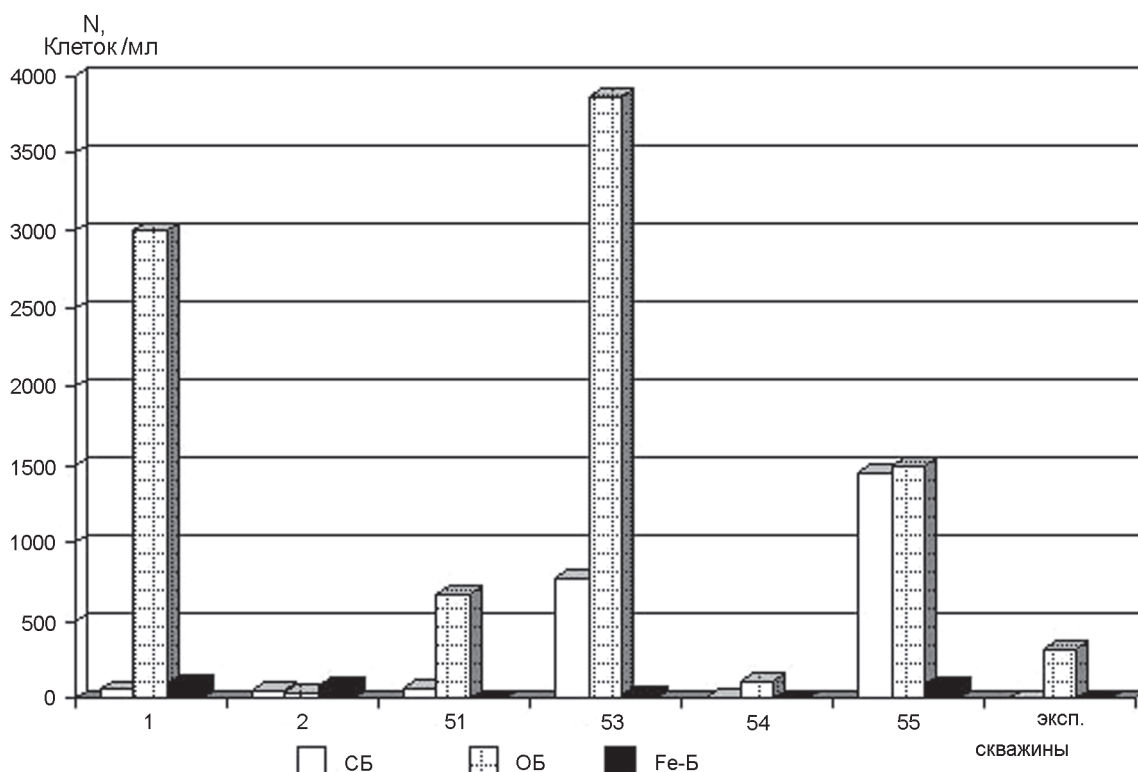


Рис. 5. Ответная реакция микробного комплекса в скважинах дуплетной установки (№№ 1 и 2) после аэрирования подземных вод.

СБ – сапрофитные бактерии на рыбо-пептонном агаре (РПА); ОБ – олиготрофные бактерии на РПА, разбавленном в 10 раз; Fe-Б – железооксилирующие бактерии.

**Таблица 3. Характеристика скважин дуплетной установки (скважины №№ 1 и 2).**

№ скв.	Тип скважины	Расстояние от опытной скважины № 1, м	Интервал установки фильтров в скважине, от–до, м
1	опытная	0	26–44
2	опытная	100	25–42
51	наблюдательная	10	31–44
53	наблюдательная	10	6–10
54	наблюдательная	50	29–43
55	наблюдательная	50	6–10
19	эксплуатационная	65	50–60

В модельном эксперименте с подземными водами, дополнительно обогащенными различными формами железа ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , стальные гранулы), выявлены бактерии, клеточные стенки которых были инкрустированы гидратами оксидов железа. При внесении в модельные системы только двухвалентного марганца развития бактерий не наблюдалось. Полученные результаты согласуются с современными представлениями о функционировании единого комплекса железо-марганцевых бактерий, осуществляющих окисление железа и марганца одновременно.

Результаты биогеохимических исследований подземных вод Среднеамурского артезианского бассейна свидетельствуют о том, что интенсификация процессов миграции, осаждения железа и марганца в порах пласта при участии микроорганизмов происходит лишь при создании искусственных окислительных условий при аэрации подземных вод кислородом воздуха. Эти особенности можно использовать при апробации различных технологий очистки подземных вод от железа и марганца в водоносном горизонте путем создания биогеохимических барьеров.

При искусственном насыщении подземных вод кислородом и удалении избыточных концентраций растворенного  $CO_2$  на участках расположения водозаборных эксплуатационных скважин в водоносном горизонте происходит изменение состояния среды с восстановительной на окислительную. Под влиянием растворенного кислорода на поверхности минеральных частиц, в порах пласта и в воде активизируются железо- и марганцеокисляющие бактерии. При откачке воды из скважины в контактной зоне водопорода на участке подвижного фронта соприкоснове-

ния аэрированных и природных бескислородных подземных вод формируется биогеохимический барьер. Непосредственно в поровом пространстве водоносного горизонта происходит окисление железа, марганца и осаждение их нерастворимых форм.

Свой вклад в изменение содержания марганца в подземных водах вносят микроорганизмы, выступая в качестве биоаккумуляторов этого элемента. При отмирании бактерий марганец вновь поступает в воду. В природных условиях величины рН и Eh являются недостаточно высокими для химического окисления, поэтому в окислении железа и марганца участвуют специализированные бактериальные ферментные системы.

Железо-марганцевые бактерии в качестве источника энергии могут использовать как железо, так и марганец. С энергетической точки зрения окисление железа более выгодный процесс, поэтому для получения одного и того же количества энергии бактерии должны окислить в 6 раз больше марганца, чем железа.

При изучении кинетики окисления  $FeSO_4$  в присутствии двуокиси углерода при оптимальных для развития *Thiobacillus ferrooxidans* условиях (избыток кислорода, температура 31°C, рН=2.2) было рассчитано, что этот микроорганизм при непрерывной аэрации может окислять двухвалентное железо со скоростью, приблизительно в 500000 раз большей, чем скорость его химического окисления [2, 3, 10].

Стимуляция окисления марганца происходит в присутствии органического углерода, необходимого для роста и размножения этих бактерий.

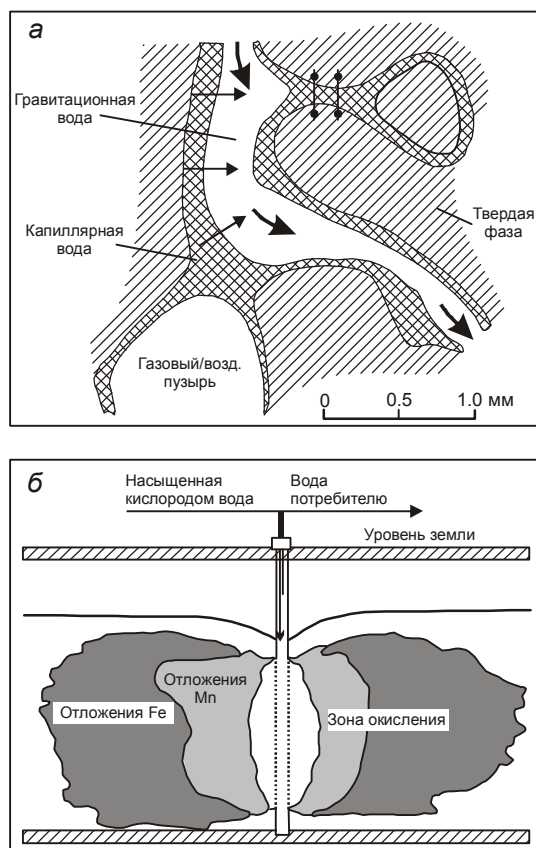
#### **ПРОЦЕСС ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАНАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ВОДОНОСНОМ ГОРИЗОНТЕ**

При деманганации–деферризации воды протекают следующие процессы:

- окисление растворимых соединений железа и марганца (параллельно окисление присутствующих в воде органических соединений);
- удаление из воды свободного  $CO_2$ , десорбция сероводорода (регулирование рН);
- коагулирование бактериями коллоидных соединений железа и марганца;
- отложение нерастворимых соединений железа и марганца в порах водоносного горизонта (рис. 6 а).

В результате гидролиза в воде порового пространства образуются высокодисперсные положительно заряженные коллоидные мицеллы гидрата закиси железа. Частично адсорбированный кислород





**Рис. 6.** Схема внутреннего строения водоносного горизонта (а) и зоны осаждения железа и марганца в водоносном горизонте вокруг скважины (б) [21].

расходуется на перевод мицелл гидрата закиси в гидрат окиси железа.

Первоначально образовавшиеся мицеллы гидрата закиси-окиси железа адсорбируют на себе продукты реакции, укрупняются и осаждаются на поверхности зерен водовмещающих пород. Одновременно с этим кислород из воды адсорбируется на поверхности оболочек частиц водовмещающих пород, здесь же активизируется деятельность микроорганизмов, вызывая дополнительное обрастание поверхности минеральных частиц. Со временем вся поверхность этих частиц покрывается пленкой, состоящей из гидратированных форм железа, формируя вокруг скважин зоны осаждения железа и марганца (рис. 6б).

Породы пласта, окружающие скважину, и размножившиеся в них железо-марганцевые бактерии при откачке из скважины начинают работать как медленные фильтры, способствуя окислению железа и марганца и осаждению их нерастворимых соединений в поровом пространстве водоносного горизонта. Для "зарядки" пласта в районе скважины требуется

определенное время, за которое произойдет сорбция кислорода на минеральном субстрате и в достаточном количестве размножатся специализированные группы бактерий.

Осаждение железа происходит во внешней, наиболее удаленной от скважины зоне (рис. 6б). Здесь существенно увеличивается количество железобактерий и, соответственно, возрастает число отмирающих железобактерий. Часть из них, перемещаясь потоком подземных вод при откачке в направлении фильтра скважины, поставляет органическое вещество, которое является источником органического углерода для марганецпоглощающих бактерий. Эти бактерии развиваются во внутренней зоне вблизи ствола эксплуатационной скважины и окисляют марганец, переводя его в нерастворимую форму.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, основы технологии деманганации и обезжелезивания подземных вод в водоносном горизонте опираются на естественные природные окислительно-восстановительные процессы и направлены на создание искусственных активно функционирующих контактных зон вода–порода–бактериальные клетки. На поверхности бактериальных клеток осаждаются положительно заряженные мицеллы оксидов железа и марганца. Биокаталитическая пленка образуется как результат двух параллельно протекающих гетерогенных процессов: на коллоидных мицеллах в подземной воде порового пространства, а также на поверхности зерен грунта. Отмирая, бактерии заполняют осадком гидроксидов железа и марганца поровое пространство водоносного горизонта. Это означает, что техногенные биогеохимические барьеры формируются в зоне, попадающей под влияние искусственной аэрации путем насыщения подземных вод кислородом непосредственно в водоносном горизонте.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметьева Н.П., Зекцер И.С., Ковалевский В.С. К проблеме обезжелезивания подземных вод // Водные ресурсы. 1989. № 6. С.177 – 179.
2. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 313 с.
3. Звягинцев Д.В. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М.: Изд-во МГУ, 1972. 176 с.
4. Коммунар Г.М., Макаров В.Н., Середкина Е.В. Определение параметров адсорбции кислорода при работе установок обезжелезивания // Защита подземных вод от загрязнения и истощения. (Сб. науч. трудов). М.: ВНИИ ВОД-ГЕО, 1989. С.16–19.
5. Кондратьева Л.М. Трансграничное загрязнение и стабилизация экологической ситуации в Приамурье // Проблемы региональной экологии. 2000. № 6. С. 114–120.

6. Кондратьева Л.М. Приамурье: вопросы экологической безопасности // Бюл. мин-ва природ. ресурсов РФ. 2001. № 9. С. 99–103.
7. Кондратьева Л.М. Экологический риск загрязнения водных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2005. 299 с.
8. Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Закутин В.П. Железо в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения // Гидрогеология и инж. геология. М.: Изд-во ВИЭМС, 1987. 56 с.
9. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н. Окислительно-восстановительные потенциалы задающие системы подземных вод (термодинамические и кинетические аспекты) // Геохимия. 1992. № 4. С. 467–482.
10. Крамаренко Л.Е. Микроорганизмы как фактор преобразования химического состава подземных вод // Проблемы теоретической и региональной гидрогеохимии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 110–113.
11. Кулаков В. В. Месторождения пресных подземных вод Приамурья. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1990. 150 с.
12. Кулаков В. В. Процессы изменения качества подземных вод на участках работы установок обезжелезивания и деманганации в водоносном пласте // Проблемы изучения химического состава подземных вод: 6-е Толстихинские чтения. СПб.: Изд-во СПб ГГИ, 1997. С. 95–102.
13. Кулаков В. В., Архипов Б.С., Козлов С.А. Методические рекомендации по опытно-технологическим исследованиям условий обезжелезивания и деманганации подземных вод в водоносном горизонте // Хабаровск: НТЦ “Дальгеоцентр”, 1999. 60 с.
14. Морозов С.В., Кузубова Л.И. Марганец в питьевой воде. (Аналит. обзор). Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1991. 76 с.
15. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. М.: Наука, 1982. 126 с.
16. Чайковский Г.П., Матаруева И.А., Кравцов Ю.Ф. Железобактерии и их влияние на процесс обезжелезивания подземных вод // Гидравлика и водоснабжение: Межвузовский сборник научных трудов. Хабаровск: РИО ХПИ, 1974. С.111 – 120.
17. Чайковский Г.П., Сошников Е.В., Кулаков В.В. Обезжелезивание и деманганация подземных вод / Учеб. пособие. Хабаровск: ДВГУПС, 1998. 89с.
18. Braester C., Martinell R. The Vyreodox and Nytreodox methods of in situ treatment of groundwater // Water Sci. Technol. 1988. V. 20, N 3. P. 321–337.
19. Hallberg R.O. Oxidation of iron in groundwater – a bacteriological or chemical process? // “Geohydrologi i praktiken”. Published by the Stockholm Royal Institute of Technology. 1988. P. 243 – 250.
20. Kondratieva L.M., Kulakov V.V. Microbiological Estimation of Quality of Groundwaters Contaminity Iron and Manganese Under Anthropogenic Impact. Abstracts 1999 Annual Meeting of the American Institute of Hydrology and the Fourth USA/ CIS joint conference on environmental hydrology and hydrogeology “Hydrologic Issues of the 21 Century: Ecology, Environmental and Human Health”. Published by the AIH, 1999. San Francisco. P. 146.
21. Rott U., Friedle M. 25 Jahre unterirdische Wasseraufbereitung in Deutschland. Ruckblick und Perspektiven // J. Wasser / Abwasser. 13/2000, S. 99–107.

*Рекомендована к печати Б.А. Вороновым*

***V.V. Kulakov, L.M. Kondratyeva***

### **Biochemical aspects of underground water purification in Priamurye**

In connection with the use of underground water with elevated Fe and Mn concentrations for domestic consumption in Priamurye, comprehensive hydrogeochemical and microbiological investigations were undertaken in the 1990s-2000 at underground water intakes, exploratory hydrogeologic and production holes, and at specially set up trial technological underground water in-aquifer purifiers. Work was conducted to access a possibility and efficiency of removal of these components from water directly in the aquifer. The base for underground water purification of Fe and Mn directly in natural conditions is the theory of biological and hydrogeochemical processes in the lithosphere based on creation of anthropogenic biogeochemical barriers and interaction of natural and oxygen-saturated underground waters in the system “water – rock” of the aquifer.

***Key words:* Hydrogeochemistry, microbiology, underground waters, deironing, Priamurye.**