

ГИДРОГЕОЛОГИЯ И ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

УДК 563.3:624.131.1

**РАСЧЁТ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА
РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ИХ СМЕШЕНИИ**

Ю.В. ГУСЕВ¹, М.А. ШЕСТАКОВА²

¹*Российский государственный геологоразведочный университет
117997, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, e-mail: skifolog90@mail.ru*

²*Многопрофильный геологический холдинг «АлвенГидро»
142440, Россия, Московская область, Ногинский район, п. Обухово, Ходорова 2, e-mail: alvengidro@mail.ru*

Качество подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения не всегда соответствует нормативным требованиям. Для Московской области характерны повышенные концентрации в подземных водах таких компонентов как железо, фтор, стронций и др. В связи с этим, перед подачей воды населению используют специальную водоподготовку. Одним из методов коррекции химического состава является смешение в определенной пропорции подземных вод различных водоносных комплексов, отличающихся по своему химическому составу. Авторами для изучения химического состава подземных вод в процессе смешения применяется метод равновесного термодинамического моделирования. По результатам расчётов получаем пропорции смешения подземных вод двух водоносных комплексов с результирующими составами смесей, соответствующих нормативным требованиям.

Ключевые слова: смешение подземных вод; равновесное термодинамическое моделирование; водоносный комплекс, качество подземных вод.

**CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF GROUNDWATER
WHEN IT'S MIXED BY METHOD OF MINIMIZATION OF GIBBS FREE ENERGY**

Y.V. GUSEV¹, M.A. SHESTAKOVA²

*Russian State Geological Prospecting University
117997, Russia, Moscow, Miklouho-Maklay' street, 23, e-mail: skifolog90@mail.ru)*

²*Diversified Geological Holding Company «AlvenGidro»
142440, Russia, Moscow oblast, Noginsky raion, p. Obukhovo, ul. Khodorova, 2, e-mail: alvengidro@mail.ru*

The quality of groundwater for utility and drinking water supply is not always in compliance with the regulatory requirements. Moscow region is characterized by increased concentrations of such components as iron, fluorine, strontium, and others in groundwater. In this regard, usually a special water treatment is used before starting the water delivery process. One of the methods of the correction of chemical composition is the combination of different groundwater from various aquifer systems (which are different with their compositions) in a certain proportions. The article deals with the method of equilibrium thermodynamic modeling for the purpose of researching chemical compositions of groundwater during the process of combination. According to the results of calculations, we obtained the rate of combination of two groundwater aquifers with the resultant composition of combination, which is in compliance with the regulatory requirements.

Key words: combination of groundwater; equilibrium thermodynamic modeling; aquifer system, groundwater quality; Moscow region.

Введение

Химический состав подземных вод на территории Московской области формируется под влиянием целого ряда природных и техногенных факторов. Во многих районах области качество питьевых подземных вод в естественных условиях часто не соответствует нормативам по содержанию железа, марганца, фтора, бора, стронция, лития и пр.

Для залегающих первых от поверхности водоносных комплексов карбона характерны превышения в подземных водах содержания железа, марганца; для нижележащих водоносных комплексов отмечается превышение содержания фтора, стронция, лития, бора, а также сульфатов и хлоридов. Использование таких подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения при наличии в них показателей выше допустимых значений возможно только после специальной водоподготовки.

Один из методов водоподготовки, который часто применяют на практике для доведения подземных вод до норм СанПиН 2.1.4. 1074 – 01 [5], является смешение в определённой расчетной пропорции с подземными водами различных по своему химическому составу. Следует отметить, что организация смешения подземных вод из различных водоносных комплексов сопряжено также с определёнными затратами на оборудование водозаборных узлов станциями водоподготовки.

В Московской области наиболее часто этот метод водоподготовки, применяется в Красногорском, Одинцовском и Ленинском районах при эксплуатации подольско-мячковского и алексинско-протвинского водоносных комплексов. В таком случае для оценки концентрации определенного загрязняющего компонента, производят расчёт по формуле:

$$C^n = \frac{C_1^n Q_1 + C_2^n Q_2}{Q_1 + Q_2}, \quad (1)$$

где C^n — результирующая концентрация компонента химического состава, мг/л; C_1^n и C_2^n — концентрация компонента химического состава воды подольско-мячковского комплекса и алексинско-протвинского комплекса, мг/л; Q_1 и Q_2 — величина отбора подземных вод из подольско-мячковского и алексинско-протвинского водоносных комплексов, м³/сут.

Постановка задачи

Исследования проводились компанией МГЦ «АлвенГидро» на территории г. Одинцово Московской области, которая характеризуется постоянно растущей степенью урбанизации и расположена в пределах Среднемосковского месторождения

подземных вод, выделенного при региональной переоценке запасов в 2002 г [2].

В пределах района исследований основными эксплуатационными водоносными комплексами для хозяйственно-питьевого водоснабжения являются подземные воды каменноугольных отложений.

Основной проблемой хозяйственно-питьевого водоснабжения в г. Одинцово является высокое содержание фторид-иона и стронция в подземных водах алексинско-протвинского комплекса (примерно в два раза превышающее предельно-допустимые нормы) и повышенное содержание железа в водоносном подольско-мячковском комплексе.

Водоотбор из алексинско-протвинского водоносного комплекса в пределах месторождения составляет примерно 10 % от общего отбора подземных вод. При этом, практически, вся вода из этого комплекса (21,7 тыс. м³/сут) в смешении с водой подольско-мячковского водоносного комплекса подаётся для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения.

Главной целью настоящей работы являлось — расчёт равновесного состава подземных вод при их смешении методом минимизации свободной энергии Гиббса, полученного при смешении из двух водоносных комплексов, для доведения качества подземных вод до нормативных требований.

Объектом исследования являлись водоносные комплексы нижнего и среднего карбона.

Для достижения поставленной цели в задачи исследования входили:

1. Изучить условия формирования подземных вод.
2. Дать оценку равновесного состава вод после смешения вод двух комплексов в разных пропорциях.

Для расчёта химического состава подземных вод после их смешения предлагается применить метод термодинамического физико-химического моделирования. В основе метода лежит процедура минимизации энергии Гиббса системы при заданной температуре и давлении [1].

Главным преимуществом предлагаемой методики построения физико-химической (термодинамической) модели для расчёта равновесного состава подземных вод — это учёт в расчете внешних условий (температуры, давления, химического потенциала вполне подвижных компонентов).

Основной недостаток термодинамического физико-химического моделирования — это расчёт вне времени протекания реакции [1]. Используемый метод расчёта позволяет определить конечные концентрации элементов после смешения, которые установятся в системе.

Одним из факторов, влияющих на достижение равновесия, является скорость движения подземных вод. Перед подачей потребителю подземные

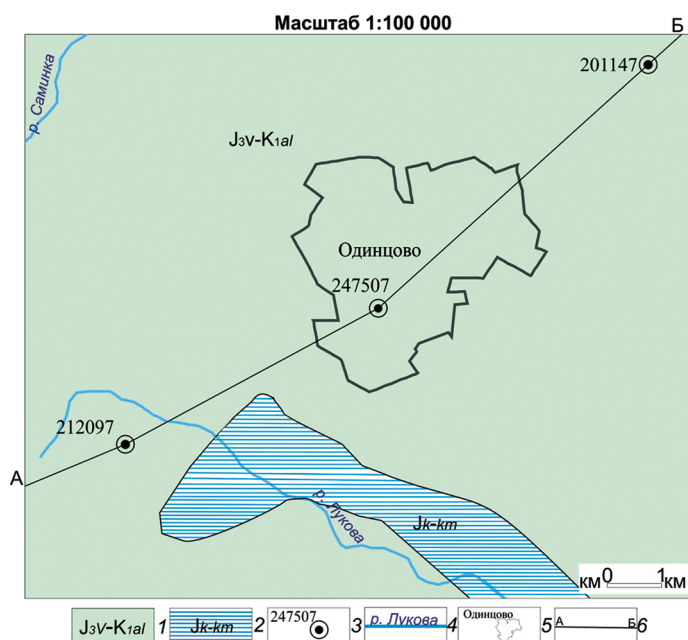


Рис. 1. Схематическая гидрогеологическая карта района исследования: 1 – водоносный волжско-альбский терригенный комплекс; 2 – водоупорный келловей-кимериджский терригенный горизонт; 3 – скважины эксплуатационные; 4 – реки; 5 – границы населенного пункта; 6 – линия гидрогеологического разреза

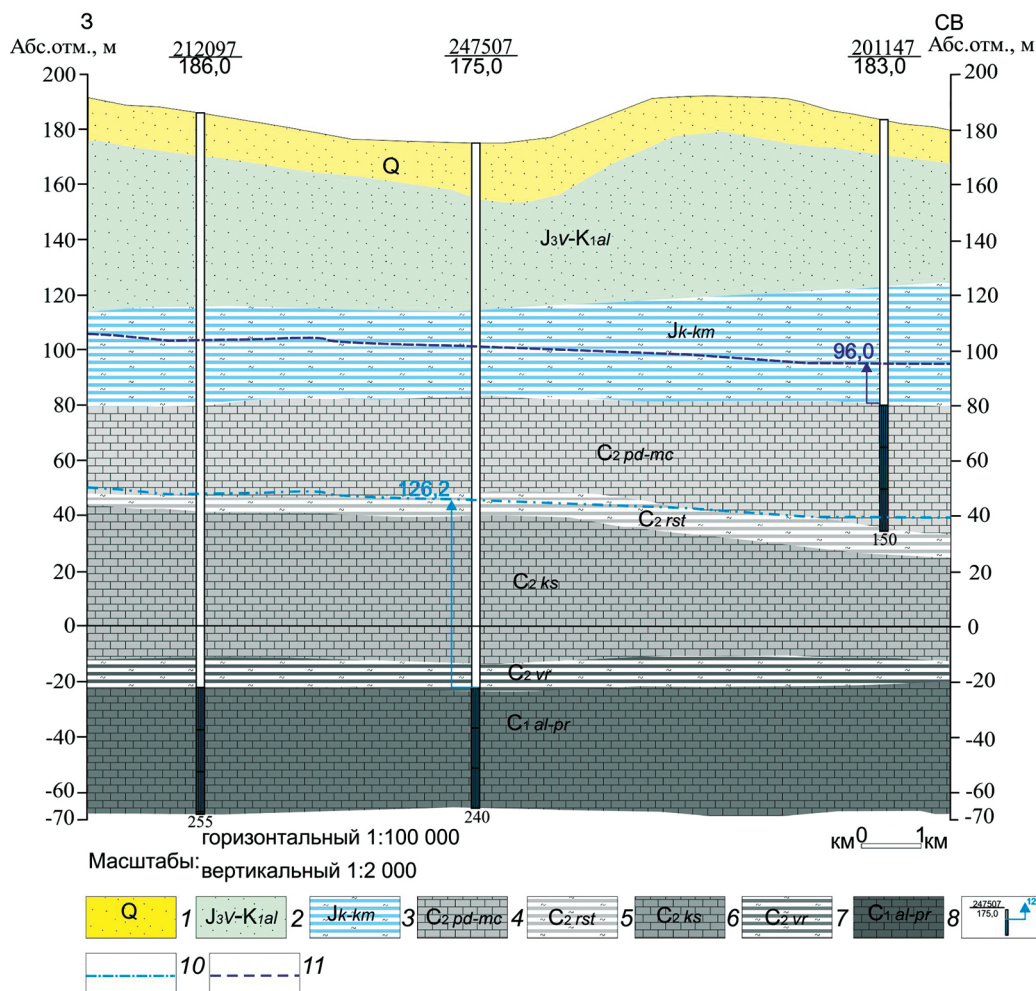


Рис. 2. Схематический гидрогеологический разрез по линии А-Б: 1 – водоносный четвертичный комплекс; 2 – водоносный волжско-альбский терригенный комплекс; 3 – водоупорный келловей-кимериджский терригенный горизонт; 4 – водоносный подольско-мячковский карбонатный комплекс; 5 – водоупорный ростиславльский терригенный горизонт; 6 – водоносный каширский карбонатный комплекс; 7 – водоупорный верейский терригенный горизонт; 8 – водоносный алексинско-протвинский карбонатный комплекс; 9 – скважина эксплуатационная (над чертой – номер ГVK, под чертой – абс. отм. устья скважины; цифра у стрелки уровень подземных вод)

воды будут смешиваться в резервуарах, после чего будут подаваться в разводящую сеть. В таких условиях скорость вод будет минимальная, соответственно и больше химических соединений приблизится к состоянию насыщения, и фактором времени можно пренебречь. На основе этого метода можно определить конечные концентрации химических элементов.

Природная геолого-гидрогеологическая модель района исследования

Участок исследования расположен в южной части Московского артезианского бассейна и характеризуется сплошным распространением каменноугольных отложений, к которым приурочены водоносные горизонты и комплексы [4], являющиеся основным источником водоснабжения населения и предприятий (рис. 1).

Гидрогеологический разрез изучаемого массива до глубины 260 м представлен отложениями четвертичного, мелового, юрского и каменноугольного возрастов (рис. 2).

Состояние проблемы в районе исследования. Химический состав подземных вод подольско-мячковского и алексинско-протвинского водоносных комплексов был принят по результатам лабораторных анализов проб воды, отобранных из целевых водоносных комплексов из скважин в г. Одинцово в 2013 г. Основные показатели этих вод представлены в табл.1.

Из табл. 1 следует, что подземные воды алексинско-протвинского водоносного комплекса, в районе исследования не удовлетворяют требованиям по содержанию фторидов и стронция. Повышенное содержание фтора в подземных водах закономерно, оно подчиняется горизонтальной и вертикальной гидрогеохимической зональности. Фтороносность определяется минералами (CaF_2 , MgF_2) содержащие фтор в данной толще.

Таблица 1

Химический состав подземных вод, использованных при моделировании

Номер п/п	Показатель	Концентрация в водоносном комплексе, мг/л		СанПиН 2.1.4.1074-01, мг/л
		подольско-мячковском	алексинско-протвинском	
1	Железо общ.	1,6	0,1	0,3
2	Хлориды	23,9	8,4	350,0
3	Сульфаты	43,5	67,0	500,0
4	Стронций	0,68	12,73	7,0
5	Фтор	0,58	4,06	1,5
6	Гидрокарбонаты	411,1	277,0	
7	Натрий	15,9	11,1	200,0
8	Магний	10,6	30,8	
9	Калий	1,1	4,3	
10	Кальций	135,6	99,2	

Повышенное содержания стронция в подземных водах алексинско-протвинского водоносного комплекса в районе исследования обуславливается тем, что стронций является геохимическим аналогом кальция. Сульфаты и хлориды стронция являются хорошо растворимыми, поэтому содержание в подземных водах стронция увеличивается с ростом их минерализации. Менее растворим стронцианит SrCO_3 , но его растворимость увеличивается, как и растворимость CaCO_3 , увеличивается при снижении pH среды и увеличении концентрации CO_2 .

Качество подольско-мячковского водоносного комплекса в районе исследования не удовлетворяют требованиям по содержанию железа.

Термодинамическое физико-химическое моделирование

Термодинамическая модель была основана на рассмотрении равновесий в 11-компонентной системе (C-Ca-Cl-Sr-Cu-F-Fe-H-K-Mg-Na-O). Изучался равновесный химический состав подземных вод при смешении в разных пропорциях из подольско-мячковского и алексинско-протвинского водоносных комплексов каменноугольного возраста.

Результаты моделирования смешения подземных вод. Моделирование проводился с помощью программного комплекса HCh [6], который используется в гидрогеохимии для исследования равновесий в мультисистемах. В расчётах использовалась включённая в расчётный комплекс термодинамическая база UNITHERM, дополненная сводкой согласованных данных SUPCRT [7] и основанная на уравнении состояния Хелгесона-Киркхэма-Флауэра [8] для водных компонентов.

Компонентный состав подземных вод двух водоносных комплексов представлен в табл. 1. При расчётах модельная система рассматривалась как открытая по отношению к углекислоте и кислороду атмосферы, т. е. парциальные fugitivности газов CO_2 и O_2 принимались постоянными, равными их давлениям в атмосфере $f\text{CO}_2 = 33$ Па, $f\text{O}_2 = 21000$ Па. Температура и давление системы были приняты равными 25°C и 1 бар соответственно.

Моделирование выполнялось по следующей схеме. В водный раствор подольско-мячковского комплекса в соотношении 10/1, 5/1, 3/1, 2/1 добав-

Таблица 2

Сводная таблица результатов моделирования смешения подземных вод

Показатель	Результаты смешения $\text{C}_{2\text{pd-mc}} / \text{C}_{1\text{al-pr}}$				СанПиН 2.1.4.1074-01
	10/1	5/1	3/1	2/1	
Железо общ, мг/л	0,73	0,67	0,62	0,57	0,3
Стронций, мг/л	1,8	2,75	3,54	4,21	7,0
Фтор, мг/л	0,91	1,17	1,38	1,57	1,5

лялся водный раствор алексинско-протвинского водоносного комплекса. Эта операция выполнялась до достижения химического состава водного раствора нормативных требований. Результаты расчёта представлены в табл. 2.

Полученные результаты численного эксперимента показали оптимальный равновесный состав водного раствора предъявляемым нормативным требованиям в соотношении 3/1.

Выводы

1. В районе исследований химический состав подземных вод не соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074-01 по содержанию: фтора, стронция и железа. Доведения состава подземных вод до нормативных значений представляет собой сложную и дорогостоящую задачу, для выполнения которой необходима специальная водоподготовка различными методами.

2. Уменьшение основных загрязняющих показателей алексинско-протвинского водоносного комплекса, путём смешения с водами подольско-мячковского водоносного комплекса в резуль-

тате расчёта в программном комплексе NCh показали, что для доведения качества алексинско-протвинского комплекса до регламентированных норм необходимо смешивать в соотношении 3/1 с водами подольско-мячковского комплекса (т. е. 3 л воды водоносного алексинско-протвинского комплекса нужно смешивать с 1 л воды водоносного подольско-мячковского комплекса).

3. Избыточное содержание железа в подольско-мячковском комплексе устраняется способом его окисления до Fe^{3+} растворенным кислородом воздуха и переводом в нерастворимые формы с последующим отстаиванием и/или фильтрованием.

4. Главным преимуществом предлагаемой методики построения физико-химической (термодинамической) модели для расчёта равновесного состава подземных вод — это учёт возможности осаждения или растворения твёрдых фаз при изменении внешних условий.

Используемый метод расчёта позволил определить конечные концентрации элементов после смешения, которые установятся в системе после достижения ею равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. Учебное пособие. М: МГУ, 1992. 256 с.
2. Ефремов Д.И. Региональная переоценка запасов пресных подземных вод центральной части Московского артезианского бассейна (Московская область). М., 2002.
3. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. М.: ЦентрЛифтеГаз, 2012. 672 с.
4. Лачинова Н.С., Гаинцева В.А., Васянина О.М. Гидрогеологическая карта каменноугольных гидрогеологических подразделений N-37-II (Москва) М 1:200 000. Отчет о геолого-экологическом геоэкологическом картографировании масштаба 1:200 000 на территории листов N-37-I, II.
5. СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М., 2002.
6. Шваров Ю.В. Nch: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия, 2008. № 8. С. 898–903.
7. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C // Comp. Geosci. 1992. V. 18. P. 899–947.
8. Tanger IV J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes // Amer. J. Sci. 1988. V. 288. P. 19–98.

УДК 551.5+556

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ДАННЫХ ГИДРОЛОГИЧЕСКИХ МОНИТОРИНГОВЫХ НАБЛЮДЕНИЙ В РАЙОНЕ РАЗМЕЩЕНИЯ И НА ПЛОЩАДКАХ АЭС РОССИИ

Е.Г. БУГАЕВ¹, А.С. ГУСЕЛЬЦЕВ¹, А.А. МАЛОФЕЕВ¹, Л.Ф. СИЛАЕВА¹,
Л.М. ФИХИЕВА¹, Д.Н. ГОРОБЦОВ²

¹ Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»
107140, Россия, г. Москва, ул. Малая Красносельская, дом 2/8, к. 5, e-mail: gouseltsev@gmail.com

² Российский государственный геологоразведочный университет
117997, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 23, e-mail: dngorobtsov@mail.ru

По результатам гидрологических мониторинговых наблюдений впервые проанализированы материалы обоснования безопасности размещения АЭС на территории России в различных климатических условиях на основе совместного рассмотрения замечаний и рекомендаций экспертных заключений. Показана необходи-