РАЗДЕЛ III. ХИМИЯ

Мамедова Ф.С., Аббасов А.Д.

Гидрохимические особенности и перспективы использования подземных вод Нахчыванской автономной республики

*Институт Природных Ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана
(Азербайджан, Нахчыван)*

doi:10.18411/spc-12-05-2019-18

idsp: sciencepublic-12-05-2019-18

Аннотация

Классическим и экспрессным колориметрическим методами были анализированы химический состав территориальных вод по макро- и микрокомпонентам; установлено количество растворенных в водах кислорода и озона. По степени минерализации изученные воды были разделены на три группы. Причина этого объясняется географическим положением этих местностей. Впервые нами определены микроэлементный состав изученных вод. На основании этого предположено, что эти воды было сформировано в грунтах, которые присутствуют минералы этих элементов. Во всех изученных водах доминирующий компонент является гидрокарбонат-ионы, по количеству его проследит сульфат-ионы. В сравнении изучены дебет, компонентный состав и диагностика ресурсных потенциалов подземных вод в различных частях Джулфинского и Шахбузского региона, результаты некоторых из них приведены по формуле Курлова.

Ключевые слова: подземные, минеральные и термальные воды, микро- и макрокомпоненты, гидрохимические особенности воды.

Abstract

The classical and express colorimetric methods were used to analyze the chemical composition of territorial waters by macro- and microcomponents; the amount of oxygen and ozone dissolved in the waters has been established. According to the degree of mineralization, the studied waters were divided into three groups. The reason for this is due to the geographical location of these areas. For the first time, we have determined the trace element composition of the studied waters. Based on this, it is assumed that these waters were formed in the soils, which are present in the minerals of these elements. In all studied waters, the dominant component is bicarbonate ions, the amount of which is traced by sulfate ions. Comparison studied the debit, component composition and diagnostics of the groundwater resource potentials in various parts of the Julfa and Shahbuz region, the results of some of them are given using the Kurlov formula.

Keywords: groundwater, mineral and thermal waters, micro and macro components, hydro-chemical characteristics of water.

Высокие горы, окружающие Нахчыванскую Автономную Республику с запада и востока, а также в определенной степени и с юга, препятствуют проникновению на территорию влажных воздушных масс. Изменения климата по высотным поясам меняют как отдельные метеорологические элементы, так и режим питания и течения рек [1]. На территории автономной республики длина рек, другими словами, путь, пройденный водной массой, уменьшается по направлению с запада на восток. Реки автономной республики (за исключением реки Арпачай), с различными по площади бассейнами (от 9 до 1630 км²), имеют одинаковый период полноводности. Основным источником ресурсов для всех рек региона являются подземные воды. Реки на

протяжении 6-8 месяцев на 30-45% питаются подземными водами. Подземные воды представляют собой сложные природные растворы, содержащие ионы, молекулы различных солей, органические и коллоидные соединения, также газы. В большинстве случаев подземные воды имеют определенные наборы ионов, наличие этих ионов в растворе определяет химический тип подземных вод. Известно, что подземные воды, насыщая осадочный покров, создают гранитные и осадочные слои в породах, а также в верхних слоях мантии. Физико-химические свойства образующихся водоносных комплексов оказывают существенное влияние на образование микроэлементов в подземных водах. Интенсивное образование подземных вод в регионе, обусловлено наличием сложных гидрогеологических условий в этом регионе [2]. Генезис полезных ископаемых в Нахчыванской Автономной Республике, в которой имеются различные источники минеральных вод, объем, а также состав водного слоя в разных геологических периодах, сыграли решающую роль в образовании минеральных вод и формировании микроэлементных составов.

Нахчыванская Автономная Республика обладает самыми богатыми в мире минеральными водными ресурсами. 60% запасов минеральной воды в Азербайджане приходится на долю Нахчыванской Автономной Республики [3]. Более 250 источников минеральной воды были зарегистрированы на площади 5,5 тыс.км² автономной республики. Установлено, что эти воды образуются в результате тектонических процессов в крупных речных долинах, в старых отложениях глубоких земных слоев. К ним относятся Восточный Арпачай, Нахчыванчай, Гиланчай, Алинджачай, Ордубадчай, Курудара и долины реки Айлис.

С повышением минеральности подземных вод на территории Джульфинского и Шахбузского районов, в их состав поступают все больше растворимых соединений из окружающих пород. В пресных водах обычно доминирует гидрокарбонатно-кальциевая группа. Чтобы определить общую обстановку подземных вод, надо изучить их физические свойства: температуру, запах, вкус, цвет, прозрачность, зависимость частицы, pH- определяющие кислотность воды, вместе с плотностью общую и карбонатную жесткость, сухой остаток, химический состав компонентов: свободные CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, Na⁺+K⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺. Был определен уровень минеральности, жесткость, количество ионов кальция, магния, гидрокарбоната, хлорида, сульфата, натрия и калия, взятых образцов, и концентрация этих компонентов в воде была выражена в мг-экв/л.

Экспериментальная часть. Для всех образцов воды определена степень минерализации, жесткость, количество ионов магния, кальция, сумма натрия и калия, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов и pH среды. Концентрация указанных компонентов в воде выражена в мг-экв/л и мг/л. Общая жесткость воды определена титрованием пробы исследуемой воды раствором трилона Б с использованием в качестве индикатора кислотного хрома темно-синего в среде аммиачного буферного раствора. Общая жесткость рассчитывалась по формуле $C = N_{\text{тр-В}} \cdot K \cdot 1000 / V_{\text{H}_2\text{O}}$ (мг-экв/л), где $N_{\text{тр-В}}$ и $V_{\text{тр-В}}$ – нормальность раствора трилона Б и объем, израсходованный на титрование (мл), K – поправочный коэффициент, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды (аликвоты), взятой для анализа (мл). Кальций и магний определены титрованием раствором трилона Б с использованием в качестве индикатора мурексида (для Ca²⁺) и эриохрома черного Т (для Mg²⁺) в среде аммиачного буферного раствора. Количество ионов хлорида определялось параллельно двумя способами – растворами Hg₂(NO₃)₂ и AgNO₃ с использованием дифенилкарбазона и хромата калия в качестве индикаторов, а количество HCO₃⁻-ионов определено титрованием стандартным раствором 0,1 N HCl пробы воды [4]. Количество ионов Cl⁻, HCO₃⁻ рассчитано по формуле $X = N \cdot V \cdot E_A / 1000 V_A$. В этой формуле N и V – нормальность титранта и объем, израсходованный на титрование (мл), E_A и V_A – эквивалент определяемого компонента и объем, взятый для анализа (мл), V – объем раствора, предусмотренный для анализа (мл). Количество

сульфат-ионов также определялось двумя способами: а) вода при прибавлении хромовокислого бария выделяет хромовую кислоту в эквивалентном количестве сульфат-иону, который содержится в исследуемой воде. Образовавшуюся хромовую кислоту определяют йодометрически, оттитровывая выделившийся йод гипосульфитом:

$3\text{J}_2 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 6\text{NaJ} + 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ где 32 г SO_4^{2-} соответствуют одной нормальности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [5].

б) определение количества сульфат-иона также проводилось в процессе титрования в присутствии ализаринового красного S с раствором BaCl_2 в метанольной среде [6]. Содержание бора, брома и иода определено по методам, приведенным в [7]. Общая степень минерализации определена с помощью взвешивания на аналитических весах сухой массы, полученной после испарения пробы воды объемом 100 мл.

В последние времена в зарубежных источниках публикуются многочисленные материалы об экспрессном методе анализа воды. По сравнению с классическим анализом, этот метод в значительной степени быстрый, а также привлекает внимание полученными результатами. Наряду с классическими методами были использованы и экспрессные методы, и при этом были получены интересные результаты, которые дополняют первые.

Результаты и их обсуждений

Поскольку большая часть исследуемой воды используется для питья, мы также параллельно обратились к методам, которые использует фирма MERCK [8]. Желательно, чтобы pH такой воды не превышал 7,2-7,3. Понятно, что более высокие значения pH вызывают коррозию в водах и ведут к окаменению. При высоком значении pH происходит выпадение известкового осадка, помутнение воды, снижение прозрачности воды, возникает высыхание и зуд в теле человека. При низких значениях pH, увеличение ионов сульфата приводит к появлению пятен. В то же время, это может привести к таким неприятным последствиям, как сухость кожи, раздражение глаз и другие. В соответствии со стандартами, предложенными MERCK, считается условием наличие в питьевой воде мышьяка (III), иона аммония, меди (II), цинка, железа (II, III), фосфат иона, кальция, хлорного газа, оксида хлора – (IV), хлор -иона, магния, марганца (II), никеля, нитрат и нитрит-ионов, водорастворимого кислорода, озона, сульфат-иона и общего количества жесткости. Для компонентов с низкой концентрацией рекомендуются колориметрические, а для 0,1-1,0 г/л и высокой концентрации титриметрические методы. В анализируемых нами водах, количество мышьяка, аммоний-иона, меди, цинка, железа, фосфат-иона, марганца, никеля, нитрат-иона, растворенного кислорода и озона изменилось в соответствующих пределах с результатами колориметрических измерений: 0,1-0,25; 1,6-2,0; 2,0-2,5; 0,5-0,75; 0,8-1,2; 0,12-0,16; 0,5-1,25; 0,4-0,5; 6,5-8,5; 15-20; 2,8-5,5 мг/л. Для низкой концентрации предлагался метод ионной хроматографии. Соответствующие анализы не были проведены из-за отсутствия данного оборудования. Химический состав минеральных и термальных вод на изучаемых территориях формируется в результате взаимодействия различных природных и геологических процессов и обладает значительными целебными свойствами. Химические свойства этих типов воды определяют миграционные свойства микроэлементов, склонность их к рассеянию, их накопление и удаление из воды [9]. Изучены физико-химические и гидрохимические свойства, компонентный состав подземных вод в Джульфинском и Шахбузском районах. Были изучены ресурсы анализируемых нами водохранилищ, их бальнеологические свойства, степени распространения, в зависимости от высоты, показатели качества, и было определено, что образцы, взятые из различных источников воды горных зон обоих районов, по характеру региона, различаются уровнем минерализации, а также по

количеству катионов и анионов. Запасы водоемов рассчитываются исходя из количества воды, выделенной источником за 1 секунду. Источники Милах, Арафса, Байахмед, Шада и Бадамлы сильно отличаются от других источников из-за их полноводия. Хотя в летние месяцы наблюдается значительное уменьшение вод равнинной зоны, эту идею нельзя отнести к источникам горных зон.

Миграционный характер некоторых свойственных региону микроэлементов, распространенных в подземных водах, отличается от других регионов Автономной Республики. Йод, распространенный в подземных водах, выступает в виде йодида (I^-) и йодата (IO_3^-), свободного (I_2), в виде различных неорганических и органических соединений. Ионы йода являются восстановительными и характеризуются окислительными условиями. В зоне интенсивного водообмена подземных вод, характеризующихся окислительными условиями, основной формой миграции для йода считается форма йодата. В подземных водах форма йодата образует комплексные ионы с положительным зарядом кальция, магния, калия, стронция и бария. В нагруженных частях артезианских бассейнов, характеризующихся восстановительными условиями, все чаще встречаются йодид-ионы. В водорослевых отложениях йод придает особую разницу грунтовым, и особенно осадочным морским водам. Йод, под воздействием температуры и давления, постепенно переходит из иловых отложений в седиментационные воды. Йодированные воды обычно относятся к термальным водам с глубиной более $+100^{\circ}C$. С небольшим количеством йода термальная вода Дарыдаг в Джульфинском районе не пригодна для питья [10]. Как известно, йод имеет большое значение для организма человека, в первую очередь он необходим для нормального функционирования щитовидной железы. Поэтому недостаток йода вызывает серьезные осложнения в организме. В автономной республике к группе йодированных вод относятся минеральные воды Хошкешин и Аза. Из стакана минеральной воды 2-3 мг йода поступает в организм. В отличие от дарыдагской воды, эти воды пригодны для питья. Основная трудность, с которой мы столкнулись при анализе определения количества бора, брома и йода, связана с наличием их в воде в небольшом количестве. Так как в Дарыдагской термальной воде бор содержится в достаточно большом количестве (850-900 мг/л в расчете по B_2O_3), при анализе его никакие препятствия не возникли, но из-за небольшого количества этих трех элементов в других водах, невозможно выразить точную мысль об их определении. Распределение микроэлементов по отношению к макроэлементам в подземных водах дано в таблице 1.

Таблица 1.

Распределение микроэлементов в макроэлементах в подземных водах

Микроэлементы	Макроэлементы	Тип воды	Содержание данного микроэлемента, мг/л
Br	Cl	Хлоридные, Хлоридно-натриевые, Хлоридно-натриево-кальциевые	15-20 20-32 30--35
	Na	Гидрокарбонатные, Хлоридно-натриевый-кальциевый	30-65
	Ca	Хлоридно-натриевый-кальциевый	60-95
	Mg	Хлоридно-магниевые	105-150
B	Cl	Сульфатные, хлоридно-натриевый	315-350
	Na	Сульфатные, Хлоридно-натриевый-кальциевый-магний	350-380 380-400

	Ca, Mg, Ca,Mg,Na, Cl,HCO ₃ ,SO ₄	Хлоридно-натриевые, Хлоридно- магниевого,хлоридно-натриево- кальциевые, гидрокарбонатные	400-505 450-565 550-590
J	Cl, SO ₄	Хлоридные, сульфатные	15-18

Как видно из таблицы, содержание микроэлементов увеличивается с ростом макроэлементов и степени минерализации. Исследования показали, что взаимосвязь между бором и кальцием характеризуется прямой линией в минерализованных хлоридно натриевых, хлоридно натриево-кальциевых и сильно минерализованной хлоридно-магниевого воде. Соотношение к натрию, в отличие от минерализованных хлоридно-натриево-кальциевых и магниевых вод, прямолинейно всем водам [11].

Исследования показывают, что эта закономерность в основном соблюдается больше всего в Дарыдагской воде в Джульфинском районе. Был исследован химический состав Дарыдагской воды, пропорциональность отдельных компонентов, состав газа, и было определено, что минеральная вода является гидрокарбонатные-хлоридно-натриевые.. Пробы, взятые из разных источников воды в горных районах, в зависимости от характера района, в котором они расположены и определенных уровней высоты, а также по количеству катионов и анионов, демонстрируют определенные закономерности. По уровню минерализации эти воды можно разделить на 3 группы. Образцы воды, взятые из Шурута, Гала, Нахаджира, Гейнюка и Ханаги составляют 0,4-0,5 г/л; артезианские воды Гулюстан, Джамалдын, Хачапарак (Нахак), Кызылджа, Кирна, Абракунис и Бананияр составляют 0,8-0,9 г/л; а кягризы Хана в селе Яйджи, кягризы в селе Диза, Сары Земи и Кара Кел характеризуются уровнем минерализации 1,15-1,35 г/л.

Хотя воды кягризов Пирбулаги в селе Шада Шахбузского района и села Бадамлы отличаются необычайной мягкостью, кягриз селения Шахбуз, нижние и верхние источники села Нурс характеризуются высокими показателями минерализации. Это надо принимать как природное явление. Потому что, зоны, включенные в первую группу, питаются снегом и дождевыми водами предгорий, а вторая и третья зоны питаются грунтовыми водами равнин. Хотя интенсивность всех этих вод соответствует определенному уровню нормы, это невозможно отнести к питьевым и артезианским водам села Аразин и кягризу Хана в селе Яйджи. Жесткость воды этого кягриза в два раза превышает норму: 14,0 мг-экв/л.

Таблица 7

Физико-химические показатели некоторых источников Джульфинского района

Название источника	Химический состав	T, 0C	M,мг/л	pH	D m3/день
Башкенд	CO ₂ 1,5 $\frac{HCO_3 85 SO_4 11}{Ca 49 (Na+K) 26 Mg 25}$	16	2,0	7,3	16
Дарыдаг	As 22мг/л CO ₂ 0,8 $\frac{HCO_3 29 Cl 64}{(Na+K) 93}$	50	22,0	6,6	4507
Дерелик	CO ₂ 1,3 $\frac{HCO_3 72 Cl 18}{Ca 37 Mg 25 (Na+K) 38}$	20	3,6	6,4	150
Дерешам	CO ₂ 1,3 $\frac{HCO_3 62 SO_4 20 Cl 19}{Ca 47 Mg 29 (Na+K) 24}$	22	2,5	6,6	200
Динге	CO ₂ 0,7 $\frac{HCO_3 72 SO_4 25}{Mg 39 Ca 33 (Na+K) 28}$	17	1,2	6,3	15
Арафса	CO ₂ 1,3 $\frac{HCO_3 87}{(Na+K) 58 Ca 22 Mg 21}$	14,5	4,3	6,3	25
Гюлюстан	CO ₂ 2,0 $\frac{HCO_3 71 Cl 16}{(Na+K) 38 Ca 37 Mg 25}$	21`	3,4	6,4	250
Гави	CO ₂ 1,7 $\frac{HCO_3 79 c}{Ca 42 (Na+K) 38 Mg 18}$	12	2,0	6,6	70
Хошкешин	CO ₂ 2,0 $\frac{HCO_3 71 Cl 16}{(Na+K) 38 Ca 37 Mg 25}$	25	8,6	6,4	35

Газанчы	$\text{CO}_2 \ 1,5 \frac{\text{HCO}_3 71 \ \text{SO}_4 \ 20}{(\text{Na}+\text{K})38 \ \text{Ca} \ 36 \ \text{Mg} \ 27}$	19	4,5	6,4	15
Лекетаг	$\text{CO}_2 \ 1,5 \frac{\text{HCO}_3 71 \ \text{SO}_4 \ 20}{(\text{Na}+\text{K})38 \ \text{Ca} \ 36 \ \text{Mg} \ 27}$	17	1,7	6,7	400

Таблица 3.

Физико-химические показатели некоторых источников Шахбузского района

Название источника	Химический состав	T, 0C	M, мг/л	pH	D м3/сут.
Аметист дереси	$\text{HCO}_3 72 \ \text{SO}_4 \ 14$ $\text{Ca} \ 45 \ (\text{Na} + \text{K})31 \ \text{Mg} \ 24$	12,8	3,2	6,5	12,0
Бадамлы 4	$\text{CO}_2 \ 1,2 \frac{\text{HCO}_3 71 \ \text{Cl} 24 \ \text{SO}_4 \ 5,0}{(\text{Na}+\text{K})54 \ \text{Ca} \ 34 \ \text{Mg} \ 12}$	22,0	4,7	6,5	172
Бадамлы 5	$\text{CO}_2 \ 0,4 \frac{\text{HCO}_3 65 \ \text{SO}_4 \ 21 \ \text{Cl} \ 1,3}{(\text{Na}+\text{K})41 \ \text{Ca} \ 35 \ \text{Mg} 24}$	17	6,9	6,4	650
Батабат 1	$\text{CO}_2 \ 1,3 \frac{\text{HCO}_3 85 \ \text{SO}_4 \ 11}{\text{Ca} \ 49 \ (\text{Na}+\text{K})26 \ \text{Mg} 25}$	16	2,0	7,6	16,0
Батабат 2	$\text{CO}_2 \ 0,7 \frac{\text{SO}_4 \ 65 \ \text{HCO}_3 30}{\text{Ca} \ 39 \ (\text{Na}+\text{K})36 \ \text{Mg} 25}$	8,0	1,3	6,5	3,8
Биченек	$\text{CO}_2 \ 0,7 \frac{\text{HCO}_3 85 \ \text{SO}_4 \ 20}{(\text{Na}+\text{K})74 \ \text{Ca} \ 19}$	10,0	4,1	6,7	12,0
Гирдесер	$\text{CO}_2 \ 1,2 \frac{\text{SO}_4 \ 47 \ \text{HCO}_3 45}{\text{Mg} 47 \ \text{Ca} \ 31 \ (\text{Na}+\text{K})21}$	16,6	3,7	6,4	10,0
Гомур	$\text{CO}_2 \ 1,3 \frac{\text{HCO}_3 74 \ \text{Cl} 13}{\text{Ca} \ 33 \ (\text{Na}+\text{K})32 \ \text{Mg} 30}$	20	3,9	6,6	230
Карвансарай	$\text{H}_2\text{S} \ 600 \frac{\text{SO}_4 \ 78 \ \text{HCO}_3 21}{\text{Ca} \ 58 \ (\text{Na} + \text{K})21 \ \text{Mg} 21}$	80	1,4	8,0	50
Галейли	$\text{CO}_2 \ 1,7 \frac{\text{HCO}_3 93}{\text{Ca} \ 52 \ \text{Mg} 24 \ (\text{Na}+\text{K})23}$	12	2,6	6,5	28

Как видно из обеих таблиц, в зависимости от высоты в направлении Аразин-Байахмед и Бадамлы-Батабат минерализация и жесткость вод снижаются, закономерно изменяется компонентный состав и физико-химические свойства, повышается их пригодность к использованию.

Систематическое изучение гидрогеохимических свойств подземных водных источников в Джульфинском и Шахбузском районах создает благоприятные условия для диагностики их ресурсного потенциала, с другой стороны, позволяет более эффективно использовать эти воды для различных целей (бальнеология, промышленность, орошение) и их применение в различных сферах народного хозяйства.

1. Аббасов А., Мамедова Ф., Гейдарова Ф. Геохимия и особенности распространения природных вод в Нахчыванской Автономной Республике, Нахчыван, 2015, 286 с.
2. Мамедова Ф.С., Аббасов А.Д. Факторы, влияющие на водный баланс Нахчыванской Автономной Республики. // Научные тенденции: Вопросы точных и технических наук, 2019, №3, с.16-20
3. Бабаев А.М. / Минеральные воды горно-складчатых областей Азербайджана. Баку: Чашыюглы, 2000, 384 с.
4. Пономарева В.Д., Иванов Л.И. Практикум по аналитической химии. М.: Высшая Школа, 1983, 271 с.
5. Строганов Н.С., Бузинова Н.С. Практическое руководство по гидрохимии. 2-е изд., М.: МГУ, 1980, 196 с.
6. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978, 557 с. 5
7. Резников А.А., Муликовская П.Е., Соколов Ю.И. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970, 488 с.
8. MERCK. Hızlı test kitleri/Orlab- laboratuvar market/www.orlab.com.tr (на турецком языке)
9. Зауташвили Б.З. Геохимия микроэлементов глубоких подземных вод. Тбилиси: Мецниереба, 1978, 150 с.
10. Колачева Г.Е., Котенко А.Г. Химический состав вод и условия формирования верхне-юрских термальных источников. Вестник Краунц, Науки о Земле, 2013, №2, В.22, с. 55-68
11. Посохов Е.В. Ионный состав природных вод. Генезис и эволюция. Л. Гидрометеоздат. 1985, 256