

УДК 556.531.4: 556.12 (477.85-25)

СТІЙКІСТЬ ВОД МАЛИХ РІЧОК МІСТА ЧЕРНІВЦІ ДО ЗАКИСЛЕННЯ АТМОСФЕРНИМИ ОПАДАМИ

Николаєв А.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Розглянуті чинники формування стійкості вод малих річок Чернівців до закислення атмосферними опадами і оцінений її рівень. Встановлені напрямки антропогенного впливу на кислотонейтралізуючу здатність вод річок урбанізованої території.

Ключові слова: кислотонейтралізуюча здатність; іонний баланс вод; межений стік; іони сильних кислот техногенного походження.

Вступ. Закислення поверхневих вод є однією з важливих екологічних проблем сучасності. Процес закислення пов'язаний з викиданням в атмосферу оксидів сірки та азоту і подальшим впливом цих сполук на води річок і водойм. Інтенсивність явища визначається двома основними чинниками: кислотністю атмосферних опадів і хімічним складом гірських порід, що формують водозбірні басейни. Найбільше закислення відбувається в регіонах, складених виверженими гірськими породами, які слабо змінюють хімічний склад вод поверхневого стоку, в районах залягання карбонатних порід формуються води, стійкі до закислення.

Кислотні опади можуть суттєво впливати на гідроекосистеми. При початкових рівнях впливу зменшується видова різноманітність організмів, високих – спостерігається екологічний регрес гідробіоценозів, загибель іхтіофауни. Процес закислення, при усіх регіональних особливостях прояву, має глобальний характер. Для малих річок урбанізованих територій особливості впливу кислотних опадів визначаються антропогенними змінами гідрохімічного режиму.

Аналіз попередніх досліджень. Питанням дослідження закислення поверхневих вод, особливо – в регіонах з найбільшою інтенсивністю прояву явища, присвячено багато праць, зокрема [6-8, 11]. Достатньо вивченим може вважатись і гідрохімічний режим малих річок міста Чернівці [5, 9, 10], проте стійкість їх вод до закислення, наразі, не була оцінена.

Матеріали і методи дослідження. Стійкість водних об'єктів до закислення може оцінюватись за рядом показників: жорсткістю, лужністю, буферною ємністю води, співвідношенням молярних концентрацій гідрокарбонатів і сульфатів, кислотонейтралізуючою здатністю [6-8]. Найпоширенішим показником при оцінці закислення вод є показник кислотонейтралізуючої здатності (ANC), запропонований А. Хенріксеном (Henriksen A.), [13]. Він визначається, як різниця

між основними катіонами і аніонами сильних кислот. Фактично, ANC відображає запас, або дефіцит гідрокарбонатів, і може бути визначеним за іонним балансом води:

$$ANC = \text{SUM}[\text{Кат.}] - \text{SUM}[\text{Ан. сильн. кисл.}], \quad (1)$$

де ANC – показник кислотонейтралізуючої здатності, мкмоль – екв/дм³;

$$\text{SUM}[\text{Кат.}] - \text{сума катіонів } [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}];$$

$$\text{SUM}[\text{Ан. сильн. кисл.}] - \text{сума аніонів } [\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{-} + \text{Cl}^{-}].$$

Точки зору щодо критичного рівня ANC в світовій практиці є різними. Так, в якості лімітуючого, норвезькими фахівцями пропонується значення, що дорівнює 20 мкмоль – екв/дм³, при якому зникають популяції риб [8]. Разом з тим, дослідженнями на Кольському півострові встановлено, що при значеннях ANC до 50 мкмоль – екв/дм³ загибелі риб передують кардинальні зміни структурно-функціональної організації гідробіоценозів, аналогічні результати одержані науковцями Фінляндії і США [8, 11].

Стійкість вод малих річок Чернівців до закислення оцінена за показником ANC. Іонний склад річкових вод вивчався протягом 2008-2013 рр. На річках Клокучка, Мольниця і Шубранець в різні гідрологічні сезони на двох створах – фоновому (верхів'я) і контрольному (гирлові ділянки) відбирались проби води на хімічний аналіз. На гирлових створах при відборі проб вимірювались витрати води. Концентрації іонів у воді малих річок Чернівців, використані для розрахунку ANC, опубліковані в [10].

Виклад основного матеріалу. Систематичні спостереження за хімічним складом атмосферних опадів в Чернівцях були розпочаті у 1989 році на метеостанції Чернівці – Аеропорт, де тривають і понині. Протягом 2004-2012 років кислотність опадів контролювалась і на метеостанції Чернівці – Університет. Протягом періоду вивчення гідрохімічного режиму малих річок міста кислотність атмосферних опадів дещо змінювалась, але, у цілому, вони можуть бути охарактеризовані, як

слаболужні. Середнє за період досліджень рН опадів становило 6,00, середньозважене по їх сумах – 5,86. Для найбільш лужних опадів значення рН становило 7,00-7,30, найбільш кислих – 4,0-4,2 [1, 4]. У річному ході кислотності спостерігалась певна сезонність (більш чітко виражена за даними метеостанції Чернівці - Університет), пов'язана з функціонуванням систем опалення. Так, в осінньо-зимові періоди значення рН опадів становило, у середньому, 5,70, весняно-літні – 6,10. Більш кислі опади спостерігались при вітрах південно-східного і, частково, північно-західного напрямків, що свідчить про надходження кислотоутворюючих речовин з промислових південно-східних регіонів України та північно-східної Європи.

Хімічний склад і властивості вод атмосферних опадів трансформуються при контакті з поверхнею водозбору і наступних перетвореннях на шляху до водотоків і водойм. Цей процес починається у приземному шарі атмосфери, де частинки опадів захоплюють розчинні речовини рослин, що вже на цій стадії сприяє нейтралізації кислотних компонентів [12]. Подальші зміни хімічного складу відбуваються при їх контакті з поверхнею і інфільтрації через товщу ґрунтів і гірських порід, на що, детально досліджуючи хімічний склад вод малих водотоків, вказував П.П. Воронков [2].

Однією з особливостей антропогенних змін ґрунтового покриву міста Чернівці є накопичення у верхньому горизонті карбонатів техногенного походження [5]. При польових обстеженнях ґрунтів водозбірних басейнів міста (88 точок опробування) підтверджено їх наявність. Підвищення вмісту карбонатів пояснюється особливостями технологій будівельних робіт, в яких використовуються розчини з високим вмістом вапна для скріплення стінових матеріалів і покриття стін. На ділянках природної рослинності, за виключенням районів розповсюдження дерново-карбонатних ґрунтів (Кемпінг, вул. Сторожинецька), поверхневі шари ґрунтів не містили карбонатів. При подальшій трансформації хімічного складу опадів в товщі ґрунтів і гірських порід формуються характерні для регіону досліджень гідрокарбонатно-кальцієві води (C_{II}^{Ca}) [3, 10].

Величини показника нейтралізуючої здатності вод малих річок Чернівців наведені в табл.

Порівняння критичного і одержаних значень ANC вод малих річок Чернівців, табл. 1 показало, що вони характеризуються високою кислотно-нейтралізуючою здатністю. Основним чинником значної стійкості вод досліджуваних річок до закислення є високий вміст гідрокарбонатів [10].

Разом з тим, спостерігалась помітна часова і просторова диференціація показників ANC,

особливості якої визначались рівнем антропогенного впливу на басейни досліджуваних річок. Більш високі значення ANC були характерними для верхніх частин басейнів з меншими рівнями техногенного навантаження. Найбільші значення ANC спостерігались в меженні періоди року, протягом яких значно підвищувалась мінералізація води. Помітно нижчі значення ANC були характерними для періодів весняного водопілля і дощових паводків, коли у русла річок надходив слабо-мінералізований поверхневий стік.

Нижчою була кислотонейтралізуюча здатність вод нижніх частин басейнів малих річок, в які з поверхневим стоком і у складі стічних вод надходили значні кількості аніонів сильних кислот техногенного походження, особливо – хлоридів. Вищі, але значно менші, ніж на верхніх ділянках річок, значення ANC також спостерігались у меженні періоди, коли зі зниженням водності зростали концентрації гідрокарбонатів, рис. 1.

Однак, при зниженні водності значно підвищувались концентрації сульфатів, і, особливо – хлоридів, які надходили у складі стічних вод, частка яких у меженому стоці річок Клокучка і Мольниця складала до 75%. Це призводило до того, що у періоди літньо-осінньої і зимової межені формувались хлоридно-натрієві води другого-третього типів (C_{II-III}^{Na}) зі значно нижчою кислотнонейтралізуючою здатністю [9]. У періоди весняного водопілля значення ANC вод гірлових ділянок річок помітно зменшувалось, основну роль у цьому процесі також відігравало зменшення вмісту гідрокарбонатів. Крім того, у води річок на початку весняного сніготанення надходили компоненти протиожеледних засобів, основою яких є хлорид натрію, спостерігалась пряма залежність між витратами води і концентраціями хлоридів, рис. 2.

За таких умов на гірлових ділянках річок Клокучка і Мольниця формувались значно менш стійкі до закислення хлоридно-натрієві води. Найбільш стійкими до закислення були води р. Шубранець з низьким рівнем антропогенного впливу на басейн.

Висновки. Кислотонейтралізуюча здатність вод малих річок Чернівців, внаслідок високого вмісту гідрокарбонатів, є дуже високою. Вплив антропогенних чинників на формування рівня стійкості річкових вод до закислення є неоднозначним:

- збільшення вмісту карбонатів техногенного походження у верхньому горизонті ґрунтів сприяє нейтралізації атмосферних опадів вже на стадії їх контакту з поверхнею водозбірних басейнів;

- надходження в річки з поверхневим стоком і у складі каналізаційних стічних вод іонів сильних

Кислотонейтралізуюча здатність вод малих річок м. Чернівці в різні гідрологічні сезони

Річка	Гідрологічний сезон	ANC	
		Верхня (фонова) частина басейну	Середня і пригірлова частина басейну
Клокучка	Зимова межень	8439	4634
	Весняне водопілля	5442	2425
	Літньо-осіння межень	7746	4267
Мольниця	Зимова межень	8864	5220
	Весняне водопілля	6031	2335
	Літньо-осіння межень	7911	4652
Шубранець	Зимова межень	8265	7878
	Весняне водопілля	5250	4458
	Літньо-осіння межень	7909	6736

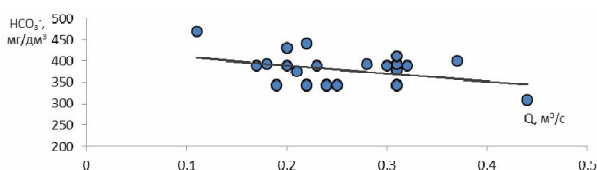


Рис.1. Залежність концентрацій гідрокарбонатів (HCO_3^-) від витрат води р.Клокучка-гірло

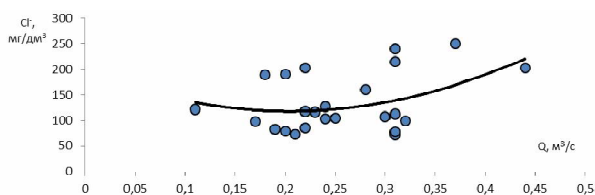


Рис.2. Залежність концентрацій хлоридів (Cl^-) від витрат води для р. Клокучка-гірло

кислот зменшує стійкість річкових вод до закислення.

Література

1. Антонов В.С., Рыбак Л.Ю. Кислотность влажных атмосферных осадков в Черновцах / В.С. Антонов, Л.Ю. Рыбак. – Чернівці: Місто, 2007. – 74 с.
2. Воронков П.П. Гидрохимические обоснования выделения местного стока и способы расчленения его гидрографа / П.П. Воронков // Метеорология и гидрология. – 1963. - №8. – С. 21-28.
3. Горев Л.М., Пелешенко В.І., Хильчевський В.К. Гідрохімія України /Л.М. Горев, В.І. Пелешенко, В.К. Хильчевський. – К.: Вища шк., 1995. – 307 с.
4. Косо́вць О., Колісник І. Результати моніторингу довкілля у Чернівецькій області на початку XXI століття / О. Косо́вць, І. Колісник // Ландшафти та геоecологічні проблеми Дністровсько-Прикарпатського регіону. Мат. міжнар. наук. конф., присвяченої 130-річчю заснування Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича та 60-річчю створення кафедри фізичної географії (Чернівці, 15-18 грудня 2005 р.). – Чернівці: Рута, 2005. – С. 42-44.
5. Ландшафти міста Чернівці: монографія / за ред. В.М. Гуцуляка. – Чернівці: Рута, 2006. – 168 с.

6. Моисеенко Т.И., Шаров А.И., Вандыш О.Н., Лушин А.А., Яковлев В.А. Изменения биоразнообразия поверхностных вод Севера в условиях закисления, евтрофирования и техногенного загрязнения / Т.И. Моисеенко и др. // Водные ресурсы. – Т. 25. - №1. – 1992. – С. 49-57.

7. Моисеенко Т.И. Механизмы эпизодического закисления пресных вод в период половодья (на примере Кольской Субарктики) / Т.И. Моисеенко // Водные ресурсы. – Т. 25. - №1. – 1992. – С. 16-23.

8. Моисеенко Т.И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоёмы Субарктики / Т.И. Моисеенко. – Апатиты, 1997. - 261 с.

9. Николаев А.М. Гідролого-геохімічна оцінка стану річок урбанізованої території (на прикладі міста Чернівці): монографія /А.М. Николаев. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2011. – 216 с.

10. Николаев А.М., Шевчук Ю.Ф. Режим головних іонів малих річок урбанізованої території / А.М. Николаев, Ю.Ф. Шевчук // Наук. вісник Чернівецького університету: зб. наук. праць. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2013. – Вип. 672-673: Географія. – С. 44-51.

11. Потапова И.Ю., Лозовик П.Л. Оценка устойчивости водных объектов Карелии к закислению по буферной ёмкости и кислотонейтрализующей способности / И.Ю. Потапова, П.Л. Лозовик // Водная среда Карелии: Мат. II республиканской конференции молодых ученых (Петрозаводск, 20-21 февраля 2006 г.). – Петрозаводск, 2006. – С. 93-98.

12. Drever J. The geochemistry of natural waters. – Engelwood: Prentice–Hall Inc., 1982. – 430 p.

13. Henriksen A., Kamari I., Posch M. et al. Critical loads of acidity: Nordic surface waters // AMBIO. 1992. vol. 21. p. 356-363.

References

1. Antonov V.S., Rybak L.Ju. Kislottost' vlazhnyh atmosferynyh osadkov v Chernovtsah [Acidity of a damp atmospheric precipitation in Chernovtsy]. Chernivci: Misto, 2007, 74 p. [in Ukrainian].
2. Voronkov P.P. Gidrohimicheskie obosnovaniya vydeleniya mestnogo stoka i sposoby raschleneniya ego gidrografa [Hydrochemical justifications of allocation of a local drain and ways of a partition of its hydrographer]. *Meteorologija i gidrologija – Meteorology and*

- hydrology*, 1963, no.8, pp. 21-28 [in Russian].
3. Gorjev L.M., Peleshenko V.I., Hil'chevs'kyj V.K. *Gidrohimiya Ukrainy* [Hydrochemistry of Ukraine]. Kyiv: Vyshha shkola, 1995, 307 p. [in Ukrainian].
 4. Kosovec' O., Kolisnyk I. Rezul'taty monitoryngu dokillja u Chernivec'kij oblasti na pochatku XXI stolittja [The results of environmental monitoring in Chernivtsi region in the early twenty-first century]. *Landshafty ta geoekologichni problemy Dnistrovs'ko-Prykarpats'kogo regionu: Mat. mizhnar. nauk. konf., prysvjachenoi' 130-richchju zasnuvannja Chernivec'kogo nacional'nogo universytetu imeni Jurija Fed'kovycha ta 60-richchju stvorennja kafedry fizychnoi' geografii' (Chernivci, 15-18 grudnja 2005 r.) – Landscapes and geo-ecological problems of Dniester - Carpathian region: Matt. Intern. Science. Conf., dedicated to the 130th anniversary of Chernivtsi University and the 60th anniversary of the Department of Physical Geography (Chernivtsi, 15-18 December 2005)*. Chernivci: Ruta, 2005, pp. 42-44 [in Ukrainian].
 5. Landshafty mista Chernivci [Landscapes of Chernivtsi]. Monograph. Ed. V.M. Huculak, Chernivtsi: Ruta 2006, 168 p. [in Ukrainian].
 6. Moiseenko T.I., Sharov A.I., Vandysh O.N., Lunin A.A., Jakovlev V.A. Izmenenija bioraznoobrazija poverhnostnyh vod Severa v uslovijah zakislenija, evtroficiovanija i tehnogenogo zagriznjenija [The changes of Biodiversity of surface water of the North in the conditions of acidulation, an eutrophication and technogenic pollution]. *Vodnye resursy - Water resources*, 1992, vol. 25, no.1, pp. 49-57 [in Russian].
 7. Moiseenko T.I. Mehanizmy jepizodicheskogo zakislenija presnyh vod v period polovod'ja (na primere Kol'skoj Subarktiki) [Mechanisms of incidental acidulation of fresh waters in the period of a high water (on the example of the Kola Subarctic region)]. *Vodnye resursy - Water resources*, 1992, vol. 25, no.1, pp. 16-23 [in Russian].
 8. Moiseenko T.I. Teoreticheskie osnovy normirovanija antropogennyh nagruzok na vodojomy Subarktiki [Theoretical bases of rationing of anthropogenous loads of Subarctic region]. *Apatity*, 1997, 261 p. [in Russian].
 9. Nykolajev A.M. *Gidrologo-geohimichna ocinka stanu richok urbanizovanoi' terytorii' (na prykladi mista Chernivci)* [Hydrological and geochemical assessment of rivers urban areas (for example of Chernivtsi)]. Monograph, Chernivtsi: Chernivtsi national University, 2011, 216 p. [in Ukrainian].
 10. Nykolajev A.M., Shevchuk Ju.F. Rezhym golovnyh ioniv malyh richok urbanizovanoi' terytorii' [The mode of major ions of small rivers in urban area]. *Nauk. visnyk Chernivec'kogo universytetu: zb. nauk. prac'. – Sciences. Bulletin of Chernivtsi University: Coll. Science. works*, Chernivci: Chernivetsky national Univ., 2013, vol. 672-673: Geography, pp. 44-51 [in Ukrainian].
 11. Potapova Y.Ju., Lozovyk P.L. Ocenka ustojchivosti vodnyh objektov Karelii k zakisleniju po bufernoj jomkosti i kislotonejtralizujushhej sposobnosti [Assessment of resistance of water objects of Karelia to acidulation on the buffer capacity and acidneutralized ability]. *Vodnaja sreda Karelyy: Mat. II respublikanskoj konferencyy molodych uchenych (Petrozavodsk, 20-21 fevralja 2006 g.) – Water environment of Karelia: Mat. II republican conference of young scientists (Petrozavodsk, on February 20-21, 2006)*. Petrozavodsk, 2006, pp. 93-98 [in Russian].
 12. Drever J. *The geochemistry of natural waters*. – Engelwood: Prentice–Hall Inc., 1982. – 430 p.
 13. Henriksen A., Kamari I., Posch M. et al. Critical loads of acidity: Nordic surface waters // *AMBIO*. 1992. vol. 21. p. 356-363.

Николаев А.Н. Устойчивость вод малых рек города Черновцы к закислению атмосферными осадками. Рассмотрены факторы формирования устойчивости вод малых рек города Черновцы к закислению атмосферными осадками и оценен её уровень. Установлены направления антропогенного влияния на кислотонейтрализующую способность вод рек урбанизированной территории.

Ключевые слова: кислотонейтрализующая способность; ионный баланс воды; меженный сток; ионы сильных кислот техногенного происхождения.

Nikolaev A. Stability of waters of the small rivers of Chernivtsi to acidification on precipitation. Introduction. Salinization of surface waters is an important environmental problem. The process of acidification associated with throwing in an atmosphere of nitrogen and sulfur oxides and subsequent influence of these compounds on rivers and water reservoirs. Acid rain can significantly affect aquatic ecosystems. For small rivers in urban areas peculiarities of acid precipitation are determined by anthropogenic changes hydrochemical regime.

Analysis of previous studies. Survey questions salinity surface waters - especially in the regions with the greatest intensity of manifestation of the phenomenon, the subject of many works, including [6-8, 11]. It is enough to be considered and studied the hydrochemical regime of small rivers Chernivtsi [5, 9, 10], but their resistance to water acidification, now was not rated.

Materials and methods. The most common indicator when assessing acidification of water is an indicator of acid-neutralizing capacity (ANC), proposed by A. Henriksen.

Resistance waters of small rivers Chernivtsi to acidification assessed in terms of ANC. Ionic composition of river water was studied for 2008-2013 years. On rivers Klokuchka, Molnytsya and Shubranets water samples for chemical analysis were selected in different hydrological seasons on two cross-sections - background (top) and control (estuaries).

Presenting main material. Comparison and received critical values ANC waters of small rivers of Chernivtsi showed that they are of high acid-neutralizing ability. There is a marked temporal and spatial differentiation indicators ANC, features

which determined levels of human impacts on river basins studied. Higher values characterized the ANC upper pools with lower levels of anthropogenic impact. ANC highest values were observed in low-flow periods of the year during which significantly increased salinity of water. Markedly lower values characterized the ANC during the spring flood and storm floods.

The lowest acid-neutralizing capacity was lower parts of the water basins of small rivers, which from surface runoff and wastewater consisting received significant amounts of anions of strong acids anthropogenic - especially chlorides. Higher, but much less than on the upper parts of the rivers mentioned ANC also observed at the low-water periods when water content increased with a decrease in the concentration of hydrocarbons.

However, at lower water content significantly promoted the concentration of sulfates, and - especially chlorides, which came as a part of wastewater share in the low-water runoff rivers Klokuchka and Molnytsya amounted to 75%. This led to the fact that in times of summer-autumn and winter time formed sodium chloride water second or third types with significantly lower acid-neutralizing ability. In periods of spring flood waters ANC values estuarine areas of rivers significantly decreases, the main role in this process also played a decrease of hydrocarbons. In addition, the river water in early spring snowmelt received components of the mixture to melt the ice, the foundation of which is sodium chloride, observed a direct relationship between the cost of water and chloride concentrations.

Under these conditions estuarine areas of rivers Klokuchka and Molnytsya formed much less resistant to acidification sodium chloride water. The most resistant to water acidification was the Shubranets river with low anthropogenic interference to the pool.

Conclusions. Acid-neutralizing capacity of water of small rivers of Chernivtsi, due to the high content of hydrocarbons is very high. The influence of anthropogenic factors on the formation of resistance to acidification of river water is mixed:

- increase of anthropogenic carbonates in the upper horizon soil helps neutralize precipitation at the time of their contact with the surface watersheds;
- entering the river from surface runoff and sewage consisting of ions of strong acids reduces resistance to river water acidification.

Key words: acid-neutralizing capacity; ion balance of water; low flow; ions of strong acids technogenic origin.