

**Анализ многолетней трансформации химического состава речных вод Украины
Хильчевський В.К., Курило С.М.**

Выполнено исследование изменения химического состава воды рек Случь, Тетерев, Рось, Сула, Псел, Ворскла и Западный Буг за многолетний период 1946-2012 гг. Основным фактором изменения качественного и количественного состава речных вод является резкое увеличение содержания ионов натрия, хлора и сульфатного иона во время фазы весеннего половодья.

Ключевые слова: гидрохимический режим, химический состав речных вод, многолетние изменения химического состава речных вод.

**The analysis of long-term transformation of chemical composition of river waters of Ukraine
Khilchevsky V., Kurilo S.**

The performed research of changes in the chemical composition of water Sluch, Teteriv, Ros, Sula, Psel, Vorskla and W. Bug for a long period 1946-2012's. Main factor behind the qualitative and quantitative composition of river waters is increase in concentrations of sodium ions, chlorine and sulphate ion.

Keywords: hydrochemical regime, chemical composition of river waters, long-term changes of chemical composition of river waters.

Надійшла до редколегії 14.05.2014

УДК 556.01

Шерстюк Н.П.

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

**ВПЛИВ ПРОМИВКИ Р.ІНГУЛЕЦЬ НА ПЕРЕБІГ ГІДРОХІМІЧНИХ
ПРОЦЕСІВ ТА ВСТАНОВЛЕННЯ РІВНОВАГ**

Ключові слова: річка Інгулець, промивка, гідрохімічні процеси

Вступ. Проблема погіршення якості води у річці Інгулець неодноразово і протягом багатьох років піднімалася Департаментом екології та природних ресурсів Херсонської обласної державної адміністрації [1]. Так, ще у 2010 році було заявлено, що функція природного відновлення якості води річки у межах Херсонської області вичерпана. Гранично припустимі концентрації сухого залишку перевищують припустимі значення у 1,4 -1,7 раза, сульфатів — в 1,25-1,28 рази, за хімічним споживанням кисня — у 1,41-1,44 рази.

Вихідні передумови. За результатами хімічних аналізів проб води р. Інгулець, які виконані лабораторією Каховської ГГМЕ, станом на 9 квітня 2013 року було визначено вміст основних компонентів у воді униз за течією: вміст хлоридів в Інгульці біля с. Архангельське (на межі Дніпропетровської та Херсонської областей) складав 864 мг/дм³, жорсткість – 20,9 ммоль/дм³; сухий залишок – 2180 мг/дм³; с. Калінінське (поблизу забору води на Інгулецьку зрошувальну систему) - хлориди 860 мг/дм³, жорсткість – 21,9 ммоль/дм³, сухий залишок – 2180 мг/дм³, с. Дар'євка (поблизу устя Інгульця) - хлориди 337 мг/дм³, жорсткість – 6,1 ммоль/дм³, сухий залишок 880 мг/дм³ (такий хімічний склад води Інгульця поблизу с. Дар'євка обумовлений розсолуючим впливом дніпровської води).

Одним із шляхів покращення якості води в Інгульці було обрано подачу дніпровської води через канал Дніпро–Інгулець з квітня по серпень, у період зрошення. У 2013 році планувалося перекачати 120-130 млн м³ дніпровської води, загальна вартість даного заходу оцінювалась у 40 млн грн [2]. З 1 по 31 травня скид води з Карачунівського водосховища складав 11 -15 м³/с, з 1 червня по 10 серпня – 9-12 м³/с, при цьому канал Дніпро–Інгулець подавав у Карачунівське водосховище воду з витратою 11 м³/с [3].

Формулювання цілей статті, постановка завдання. Як видно з наведених вище даних хімічного складу води у річці за 2010 та 2013 роки її самоочищуюча здатність не поновилася. Тобто, промивки у запропонованому режимі не призводять до саморегулювання хімічного складу води у річці. Тому, постає завдання оцінки впливу режиму промивки р.Інгулець на перебіг гідрохімічних процесів, які обумовлюють стабільність хімічного складу води водного об'єкта.

Виклад основного матеріалу дослідження. В гідрографічному відношенні р. Інгулець належить до басейну Дніпра і є його найнижчою правою притокою 1-го порядку. Довжина річки становить 549 км, площа водозбору 14870 км². Свій початок річка бере із заболоченої балки поблизу с. Топила Знам'янського району Кіровоградської області.

Русло річки до ст. Цибулеве пряме, нижче – звивисте. Русло переважно нерозгалужене, у верхів'ях вузьке, у середній течії шириною 20–30 м, порожисте. Глибина на перекатах становить 0,2–0,6 м, на плесах – до 5 м. Швидкість течії річки у межень біля м. Кривий Ріг незначна, на перекатах складає 0,2–0,5 м/с. Похил річки змінюється від 1,2 м/км у верхів'ї до 0,37 м/км у пониззі [4, с. 156-157].

При розробці Скелеватського родовища магнетитових кварцитів Кривбасу (Південний гірничо-збагачувальний комбінат) русло р. Інгулець було перенесено на схід від родовища.

Середня витрата води становить 7,8–9,3 м³/с, а під час танення снігів вона збільшується до 400 м³/с і більше. У результаті будівництва систем водосховищ (Іскрівського, Карачунівського) і каналів, по яких надходить вода з р. Дніпро, гідрологічний режим річки значно змінився. Коефіцієнт зарегульованості стоку 0,65–0,70, витрати води в руслі зменшилися, повинь слабо виражена. Зменшенню стоку й витрати води сприяє відбір її для сільськогосподарського та промислового водопостачання.

Джерелом живлення р. Інгулець, в основному, є снігові (талі) і дощові води, частка яких досягає 77 % річного стоку; величина підземного живлення складає 17 %, а фільтрація з гідротехнічних споруд – 6 %. Підйом рівнів у річці зазвичай починається в кінці лютого або на початку березня. Спад триває до середини квітня; максимальна висота весняної повені змінюється від 1,5 до 5,5–6,0 м.

Зараз щорічний середній обсяг стоку Інгульця у верхів'ях (в передмістях Кривого Рогу до впадіння в нього Саксагані) складає приблизно 0,24 км³. Причому, в значній мірі це вже не власне інгулецька вода, а вода з р. Дніпро, що подається каналом Дніпро–Інгулець з Кременчуцького водосховища. В Інгулець скидається приблизно 0,20 км³ шахтних вод Північного гірничо-збагачувального комбінату (ГЗК), 0,15 км³ з Інгулецького ГЗК, ставка-накопичувача балки Свистунова та стічних вод з очисних споруд міста через Карачунівське водосховище. Останнє формується також за рахунок води з Каховського водосховища, що подається каналом Дніпро–Кривий Ріг.

Усі компоненти ландшафту Криворіжжя, у першу чергу поверхневі води, зазнають значного техногенного навантаження, яке представлене гірничо-видобувною, металургійною та хімічною промисловістю.

У Криворізькому басейні розташовано 8 з 11 підприємств України з видобутку та переробки залізорудної сировини, а також підприємства з обслуговування основного виробництва. Тому головною галуззю, яка визначає профіль у територіальному розподілі праці, є чорна металургія.

На Криворіжжі розташовано один з найбільших в світі металургійних комбінатів – «Арселор-Міттал Кривий Ріг», п'ять гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗК) – Північний ГЗК (ПівнГЗК), Південний ГЗК (ПівдГЗК), Центральний ГЗК (ЦГЗК), Новокриворізький ГЗК (НКГЗК), Інгулецький ГЗК (ІнГЗК), три рудоремонтних заводи та інші. Переважна виробнича номенклатура: залізна руда,

концентрат, агломерат, обкотиші, чавун, сталь, готовий прокат (арматура, кутик, катанка). Питома вага гірничо-металургійного комплексу становить 86 % загальних обсягів промислового виробництва.

Одночасно гірничовидобувна галузь є одним з найпотужніших факторів техногенного перетворення рельєфу. Це проявляється у вилученні і механічному пошкодженні значних площ земель, які частково чи повністю втратили природну родючість та стали непридатними для проживання людей. В процесі видобутку залізних руд знищуються окремі елементи природного рельєфу та формується нехарактерний для природи антропогенний рельєф (різновиди кар'єрів, вийомок, відстійників, штучних каналів, відвалів, гірничих виробок тощо).

Для річок району (рр. Інгулець і Саксагань) виявлено загальний високий рівень техногенної метаморфізації хімічного складу води [5], що проявився у зміні гідрохімічного типу води, їх забрудненні суспензіями.

Техногенна метаморфізація хімічного складу води у водних об'єктах Криворіжжя відбувалася внаслідок перебігу певних фізико-хімічних процесів, головними з яких є змішування вод, гідроліз силікатів та алюмосилікатів, осадження та розчинення у карбонатно-кальцієвій системі.

Встановлено, що для природних вод типовими є рівноваги з монтморилонітом та рівноважний стан у карбонатно-кальцієвій системі. Внаслідок зміни термодинамічних умов, а саме, течії, температури води, встановлення названих рівноваг хімічний склад води має рівноважно-нерівноважний характер, тобто хімічний склад води у водних об'єктах має певну зміну у визначених межах, що визначає «стійкість».

Стойкість хімічного складу води водних об'єктів залежить від їхньої внутрішньої неоднорідності і зростає з підвищенням їх рангу.

Змінений хімічний склад води у водному об'єкті можна розглядати як особливу техноприродну систему, у яку вбудовані техногенні сторонні для природи блоки. У такій системі техногенні й природні блоки функціонують, підкоряючись природним законам.

Стойкість техноприродних систем вступає в протиріччя зі стійкістю зміненої природної системи. Якщо природна система намагається повернутись в «первинний» стан, то людина зацікавлена в стійкості техноприродних систем. Критерії стійкості в обох випадках мають протилежний характер.

Змінений людиною хімічний склад водних об'єктів, як правило, менш стійкий, ніж первинний, оскільки природний механізм саморегулювання в них порушений.

Для оцінки характеру й глибини техногенного впливу, визначення припустимої межі впливу або припустимого антропогенного навантаження на водний об'єкт, за яких наступають необоротні й небажані його зміни, необхідно в кожному конкретному випадку визначати стійкість хімічного складу води до техногенних навантажень.

Будь-яка геосистема пристосована до певних умов, у межах яких вона стійка й нормально функціонує навіть при збурюваннях зовнішніх природних факторів (динамічність геосистеми).

У випадку промивки Інгульця дніпровською водою споживачі зацікавлені у збереженні хімічного складу води у річці. Але фактичні спостереження вказують, що після припинення промивок, через 2-3 місяці, хімічний склад води річки змінюється, її якість значно погіршується.

Тобто, система не зберігає певні параметри внаслідок того, що змінюються процеси, які формують вміст головних іонів у ній.

Розглянуті гідрохімічні процеси осадження – розчинення у карбонатно-кальцієвій системі та встановлення рівноваги у системі «хлорит-монтморилоніт-каоолініт».

Для оцінки рівноваг у карбонатно-кальцієвій системі використовується індекс стабільності води (I) [6, с.225]. Стабільність води за індексом насичення визначається за формулою:

$$I = pH_{вих} - pH_{нас} , \quad (1)$$

де $pH_{вих}$ – визначається при виконанні хімічного аналізу води відомими методами (фактична величина); $pH_{нас}$ – розраховується за відомими даними про температуру води, концентрацію іонів кальцію, лужності та загального вмісту солей (мініралізацією) у воді за формулою:

$$pH_{нас} = pK_{HCO_3^-} - pL_{CaCO_3} - \lg 10^3 [Ca^{2+}] - \lg [2800L] + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{2\mu}} + 8,07 , \quad (2)$$

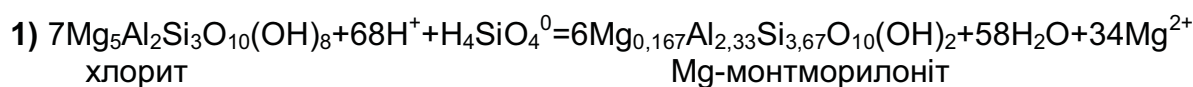
де $pK_{HCO_3^-}$ – від'ємний логарифм константи другого ступеня дисоціації вугільної кислоти; pL_{CaCO_3} – від'ємний логарифм добутку розчинності $CaCO_3$; $[Ca^{2+}]$ – вагова концентрація іонів кальцію; $L = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ – лужність води; μ – іонна сила води, розраховується за формулою [6, с. 90]:

$$\mu = 0,5 \sum (C_i \cdot z_i^2) , \quad (3)$$

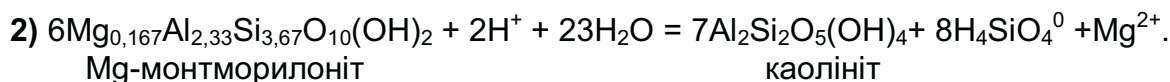
де C_i – молярна концентрація іона, ммоль/дм³; z_i – заряд іона (валентність).

Якщо $I = 0$, вода стабільна, при негативному значенні – агресивна, схильна до розчинення $CaCO_3$, при позитивному – до відкладення $CaCO_3$. Розрахунки виконані при температурі води 25⁰ С.

Розглянуті реакції гідролізу хлориту до Mg-монтморилоніту та Mg-монтморилоніту до каолініту [5]:



$$\Delta G_{реак}^0 = -2693,11 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{реак}^0 = 104,57 \text{ кДж/моль}$$

Були складені рівняння констант рівноваги вищеназваних реакцій.

Враховано, що у рівновазі з кварцем знаходяться лише розчини, склад яких попадає на лінію кварцу ($\lg [H_4SiO_4] = -3,9$) [6]. Розчини з меншими значеннями $\lg [H_4SiO_4]$ перенасичені по відношенню до кварцу, а з меншими – ненасичені. Верхня межа активності H_4SiO_4 у природних водах обмежена розчинністю аморфного кремнезему ($\lg [H_4SiO_4] = -2,5$). Поверхневі води (річки) у більшості є ненасиченими по відношенню до кварцу [5], тому для розрахунків полів стійкості мінералів у системі $H_2O - HCl - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaO - Na_2O$ при 25⁰ С прийнято $\lg [H_4SiO_4^0] = -3,75$.

Відповідні розрахунки розмежування стійкості мінералів наведені нижче для поверхневих вод:

$$- \text{для реакції (1): } 470,5 = 34 \lg \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} - \lg [H_4SiO_4^0] \text{ або } \lg \frac{[Mg^{2+}]}{[H^+]^2} = 13,7;$$

$$- \text{ для реакції (2): } -18,3 = \lg \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} + 8 \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4^0] \text{ або } \lg \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 11,7.$$

В розрахунках враховано коефіцієнт активності f , що показує, яка частина наявних у розчині іонів є активною, і може вступати в реакції, тоді

$$- \text{ для реакції (1): } \lg \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot f^{\text{Mg}^{2+}}}{[\text{H}^+]^2 \cdot f^{(\text{H}^+)^2}} = 13,7;$$

$$- \text{ для реакції (2): } \lg \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot f^{\text{Mg}^{2+}}}{[\text{H}^+]^2 \cdot f^{(\text{H}^+)^2}} = 11,7.$$

Коефіцієнт активності ($\lg(f)$) розраховано за формулою Дебая – Хюккеля [7].

Відбір проб води виконувався автором та працівниками Криворізької геолого-гідрогеологічної партії за пунктами спостережень (рис. 1).

Зроблено порівняльний аналіз перебігу процесів гідролізу силікатів та алюмосилікатів та рівноваг у карбонатно-кальцієвій системі у воді Інгульця станом на 2011 та 2013 рр. (рис. 2 та 3).

У 2011 р. у воді Інгульця карбонатно-кальцієва система схильна до осадження в усіх пунктах спостереження, від с. Терноватка (ЦГЗК) до с. Андріївка (ІнГЗК). У системі «хлорит-монтморилоніт-каоолініт» у більшості пунктів спостереження встановлюються типові для поверхневих вод рівноваги з монтморилонітом. У пункті 7 (міст, ІнГЗК) встановлюються рівноваги з хлоритом, що є наслідком скиду високомінералізованих шахтних вод із ставка балки Свистуново (ПдГЗК), імовірно із шахтними водами у воду р. Інгулець надходять частинки невивітрілих порід із кар'єрів та шахт. На нижній ділянці річки, нижче Карачунівського водосховища мінералізація води підвищена і досягає 3,5 г/дм³ (пункт 8). Загальна жорсткість води по всій річці має високі значення, найбільші з них (30 ммоль/дм³) спостерігаються у пунктах спостереження 7, 8, 9.

За результатами гідрохімічних спостережень наприкінці промивки, відзначається, що у 2013 р. суттєво змінюються рівноваги в усіх вивчених системах. На верхній ділянці р. Інгулець, вище Карачунівського водосховища у більшості пунктів спостережень карбонатна система схильна до розчинення, що є наслідком інтенсивного надходження води з каналу Дніпро–Інгулець. І тільки на значному віддаленні від Іскрівського водосховища (біля 40 км, пункт 3) карбонатно-кальцієва система наближається до рівноваги та осадження (пункт 4).

Вплив надходження до Інгульця дніпровської води також фіксується типом води (IIIa), що вказує на зміну її хімічного складу. Крім того, стан розчинення у карбонатно-кальцієвій системі призводить до формування кальцієвої групи вод у пунктах 1 і 2. Система «хлорит-монтморилоніт-каоолініт» є рівноважною з каоолінітом у цих же пунктах спостереження, що також не сприяє надходженню у воду якихось інших катіонів окрім кальцію. Нижче Карачунівського водосховища, знову фіксується надходження води зміненого хімічного складу, що призводить до розчинення карбонату кальцію і переходу системи «хлорит-монтморилоніт-каоолініт» до рівноваги з каоолінітом. На території ІнГЗК у воді Інгульця встановлюються також рівноваги, як у і 2011 р. за винятком пункту 7, у якому раніше були рівноваги з хлоритом. Тип води також залишається хлоридним натрієвим, однак суттєво зменшується мінералізація води до 1,4 г/дм³ і жорсткість до 11 ммоль/дм³.

Безумовним позитивом промивки є те, що вода Інгульця за більшістю оцінок є придатною для зрошення з малою небезпекою осолонцювання [7].

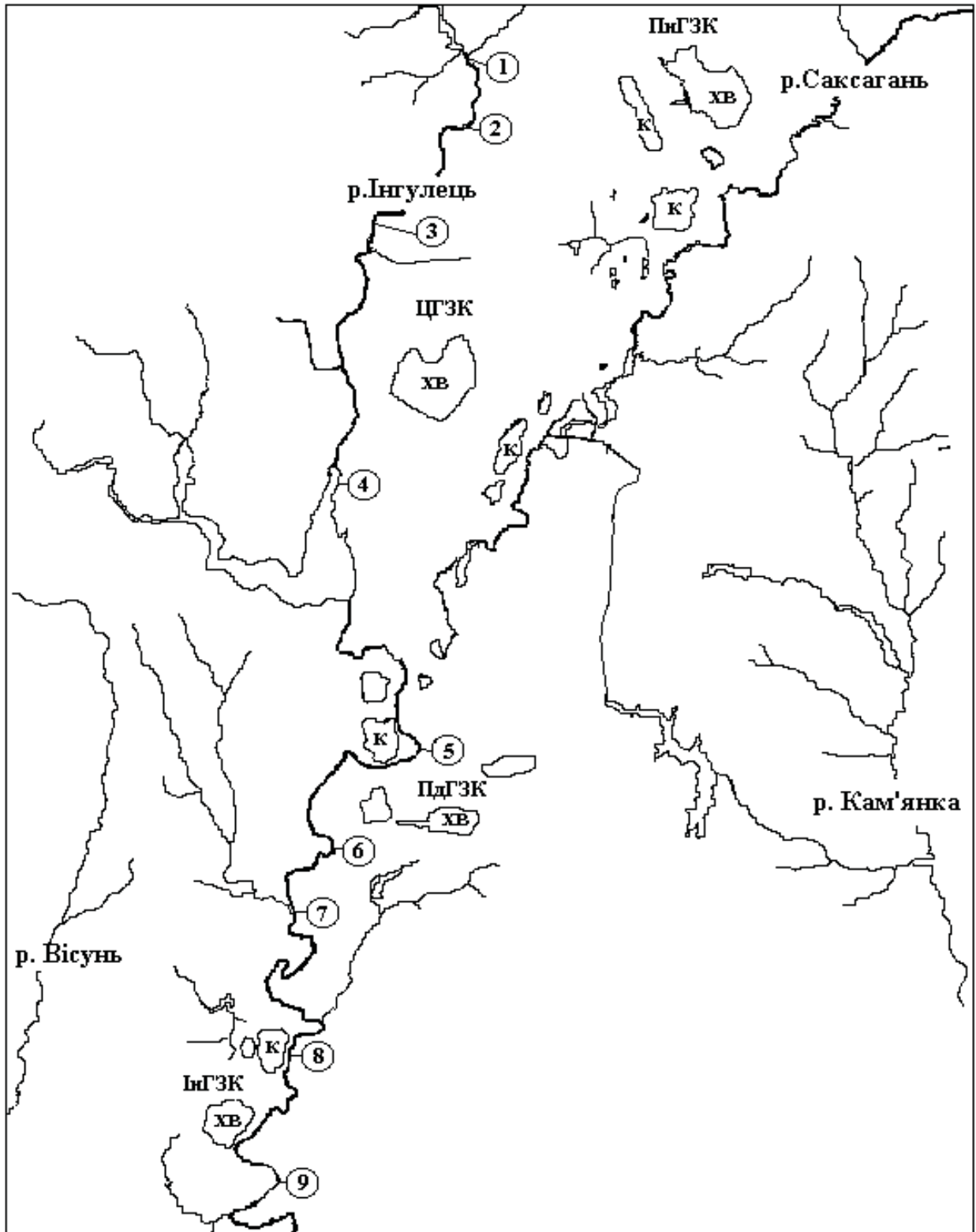


Рис.1. Картохема р.Інгулець у межах Криворізького залізорудного басейну

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ПнГЗК – Північний гірничо-збагачувальний комбінат; ЦГЗК – Центральний гірничо-збагачувальний комбінат; ПдГЗК – Південний гірничо-збагачувальний комбінат; ІнГЗК – Інгулецький гірничо-збагачувальний комбінат; хв – хвостосховище; к – кар'єр.

Пункти спостережень: 1 – с. Іскрівка; 2 – с. Терноватка; 3 – с. Лозоватка;
4 – паром; 5 – міст, с. ПівденГЗК; 6 – с. Новоселівка; 7 – міст; 8 – с. Широке;
9 – с. Андріївка.

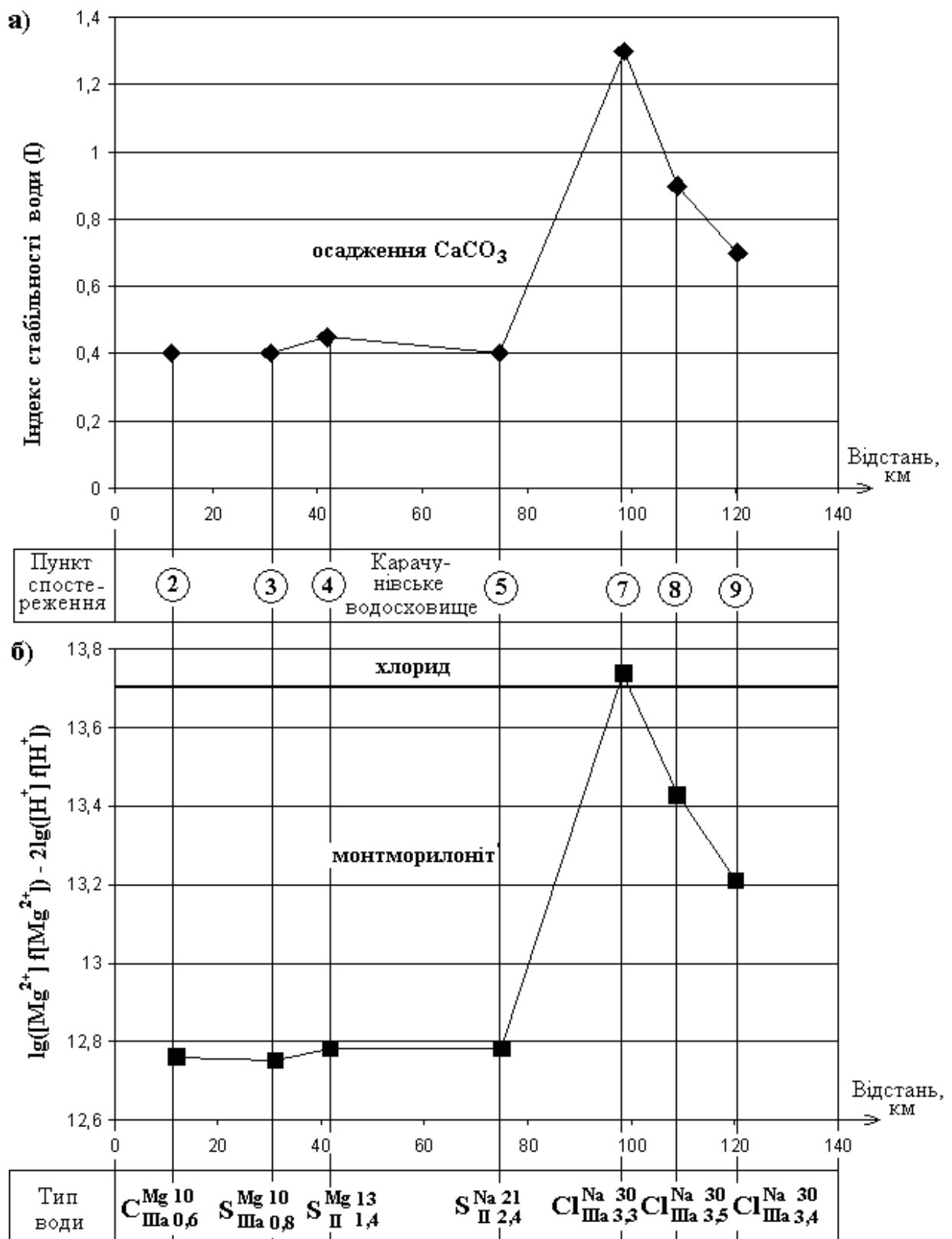


Рис. 2. Гідрохімічний профіль встановлення рівноваг у системі карбонатно-кальцієвій (а) та системі «хлорит-монтморилоніт-каолініт» (б) по р. Інгулець, 2011 р. Умовні позначення: номери пунктів спостереження відповідають вказаним на картосхемі (див. рис. 1)

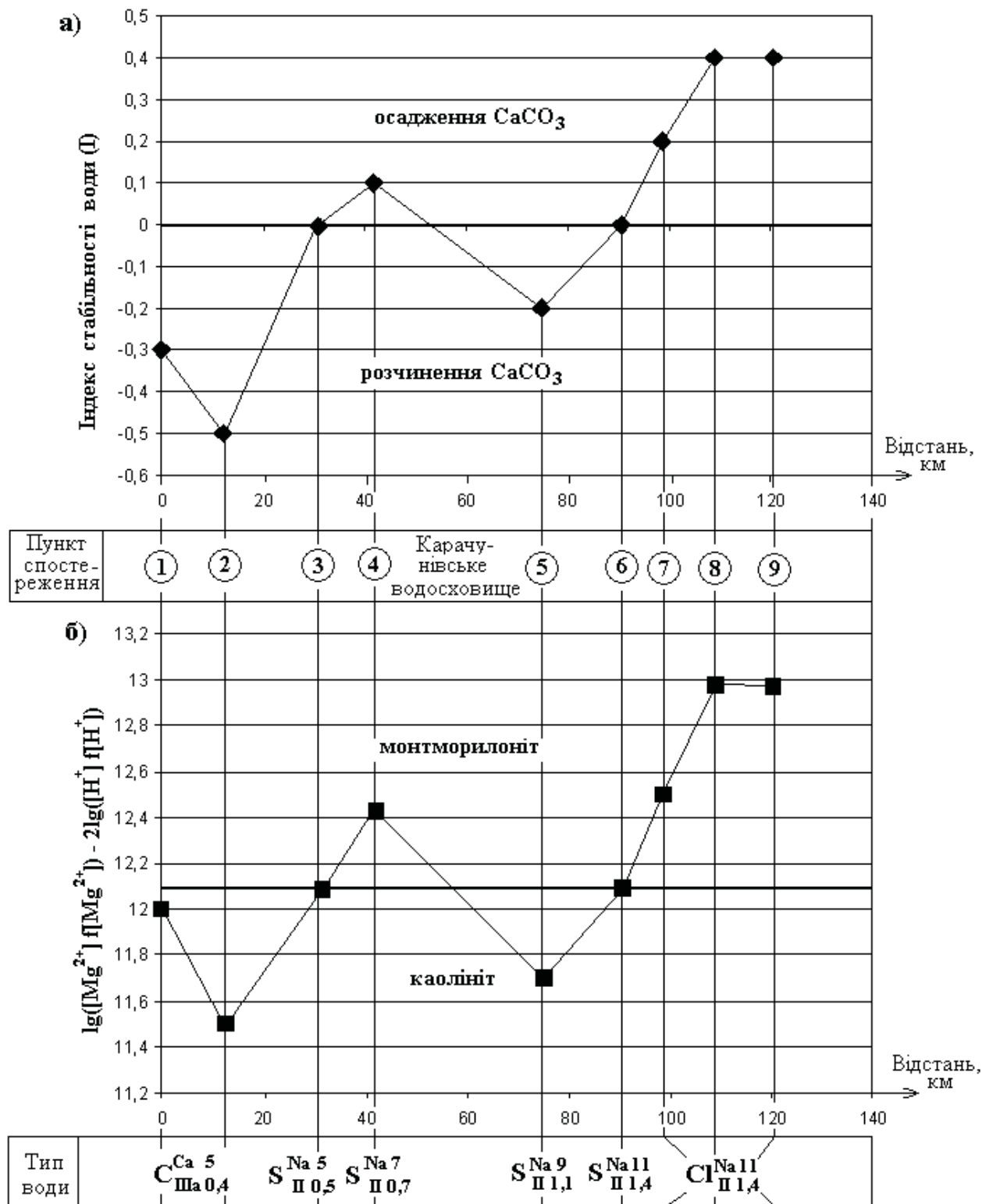


Рис. 3. Гідрохімічний профіль встановлення рівноваг у системі карбонатно-кальцієвій (а) та системі «хлорит-монтморилоніт-каолініт» (б) по р. Інгулець, 2013 р. (серпень)

Умовні позначення: номери пунктів спостереження відповідають вказаним на картосхемі (див. рис. 1)

Висновки. Внаслідок промивки р. Інгулець у 2013 р. зафіксовано зміни у встановленні рівноваг у карбонатно-кальцієвій системі та системі «хлорит-монтморилоніт-каолінит». В даному випадку техногенний вплив виявився настільки потужним, що порушив доволі стійку природно-техногенну систему хімічного складу води Інгульця. На час промивки при позитивній зміні мінералізації та жорсткості води у річці, необхідно відзначити, що рівноваги у зазначених системах (карбонатно-кальцієвій та системі «хлорит-монтморилоніт-каолінит») не встановилися, тому при припиненні промивок Інгульця водою з каналу Дніпро-Інгулець гідрохімічні рівноваги встановляться самочинно відповідно до граничних умов.

Крім того, різка зміна мінералізації води в річці (від 3,5 до 1,4 г/дм³) негативно відображається на гідробіонтах. Встановлено [5], що досить різка зміна характеристик водного середовища викликає початок сукцесійної серії, тобто приводить біотичний компонент природних вод до нестійкого стану. Стабільність характеристик навколишнього середовища дає можливість екосистемі досягнути оптимального стану.

Тому, вважаю, що доцільним є поступове переведення гідрохімічного стану річки Інгулець у більш придатний для використання. Для цього промивки впродовж року не повинні припинятися, одночасно доцільно проводити гідрохімічні спостереження з оцінкою стабільності карбонатної системи у межах рівноваги та системи «хлорит-монтморилоніт-каолінит» у полі рівноваги з монтморилонітом.

Список літератури

1. Стан забруднення навколишнього природного середовища – [Електрон. ресурс] – Режим доступу: <http://www.ecology.ks.ua/> - 9.06.2014 р.
2. Начата промивка реки Ингулец – [Електрон. ресурс] / Режим доступу: <http://krlife.com.ua/news/nachata-promyvka-reki-ingulets>. – 9.06.2014 р.
3. Криворожская городская федерация рыболовного спорта : [Електрон. ресурс] / Режим доступу: <http://www.kgfrs.org.ua>.
4. Географічна енциклопедія України : у 3-х т. / відп. ред. О. М. Маринича. – К. : Укр. енциклопедія ім. М. П. Бажана. – 1993. – Т.3. – С. 156-157.
5. Гідрометеорологічні аспекти техногенного впливу на довкілля Дніпропетровської області / Горб А. С., Довганенко Д. О., Доценко Л. В. та ін. – Дніпропетровськ : Акцент ПП, 2014. – 231 с.
6. Шерстюк Н. П. Особливості гідрохімічних процесів у техногенних та природних водних об'єктах / Н. П. Шерстюк, В. К. Хільчевський. – Дніпропетровськ : Акцент ПП, 2012. – 263 с.
7. Горев Л. Н. Мелиоративная гидрохимия / Л. Н. Горев, В. И. Пелешенко. – К. : Вища школа, 1984. – 256 с.

Вплив промивки р. Інгулець на перебіг гідрохімічних процесів та встановлення рівноваг

Шерстюк Н. П.

Промивка річки Інгулець водою з каналу Дніпро – Інгулець призводить до зміни хімічного складу води та нестабільності карбонатної системи та системи «хлорит-монтморилоніт-каолінит». Наведені рекомендації щодо іншого режиму промивки річки.

Ключові слова: річка Інгулець, промивка, гідрохімічні процеси.

Влияние промывки р. Ингулец на ход гидрохимических процессов и установление равновесий

Шерстюк Н. П.

Промывка реки Ингулец водой из канала Днепр - Ингулец приводит к изменению химического состава воды и нестабильности карбонатной системы и системы «хлорит-монтморилонит-каолинит». Приведены рекомендации другого режима промывки реки.

Ключевые слова: река Ингулец, промывка, гидрохимические процессы.

Effect of washing Inhulets the course of hydrochemical processes and the balance

Sherstyuk N. P.

Flushing river Inhulets water from the canal Dnipro - Inhulets leads to changes in water chemistry and instability of the carbonate system and "chlorite-smectite-kaolinite. Recommendations on other cleaning regime of the river.

Keywords: river Inhulets, flushing, hydrochemical processes.

Надійшла до редколегії 21.04 2014

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2014. – Т.2(33)