

ГІДРОХІМІЯ. ГІДРОЕКОЛОГІЯ

УДК 556.01

Шерстюк Н.П., Куркуріна О.С.

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДІ Р. ІНГУЛЕЦЬ ЗА 2014-2015 РР.

Ключові слова: річка Інгулець скиди шахтних вод, промивка, гідрохімічні процеси.

Вступ. Проблеми комплексного використання р. Інгулець (для питного використання, зрошення, на технічні потреби скиду шахтних вод) привертують постійну увагу фахівців-гідрохіміків.

Згідно розпорядження Кабінету Міністрів України від 22 жовтня 2014 р. № 1035-р "Про скидання надлишків зворотних вод у р. Інгулець", в період з 06 листопада 2014 р. по 25 лютого 2015 р., здійснювався дозований регламентний скид надлишків зворотних вод гірничорудних підприємств Кривбасу. Обсяг скиду склав 10,188 млн.м³, в основному – зі ставка балки Свистуново. [1].

У 2014-2015 рр. була продовжена започаткована у 2011 році нова схема промивки річки Інгулець, що покращує якість води в Караванівському водосховищі, яке в свою чергу постачає питною водою жителів Кривого Рогу, та поливної води на водозaborах Інгулецької та Явкінської зрошувальних систем в Миколаївській області. Безпосередньо промивку р. Інгулець та її загальне екологічне оздоровлення, шляхом встановлення тривалих попусків води з Караванівського водосховища з паралельним перепуском і водообміном води по каскаду водосховищ розташованих на р. Інгулець було розпочато 6 квітня 2015 року.

Згідно Регламенту у 2015 році каналом Дніпро – Інгулець було подано 135 млн.м³ дніпровської води витратою 11 м³/с. 04.08.2015 о 21 годині 10 хвилин завершено виконання Регламенту промивки р. Інгулець.

Вихідні передумови. Басейн р. Інгулець є одним із найскладніших природних об'єктів України і потребує постійної уваги до себе вчених та практиків. Численними дослідженнями [2,3] доведено, що на екологічний стан р. Інгулець найсуттєвіше впливають скиди неочищених чи недостатньо очищених стічних вод підприємств і об'єктів гірничодобувної та переробної промисловості, а також комунально- побутові стоки. Надходження таких вод до поверхневих джерел басейну р. Інгулець зменшує можливість їх використання для питних, побутових та інших потреб.

Специфіка технології видобутку та технології переробки корисних копалин пов'язана з використанням значних об'ємів води.

Попередніми дослідженнями [3] встановлено, що у результаті впровадження діючого режиму експлуатації річки суттєво порушуються гідрохімічні процеси у воді. Було продовжено вивчення змін гідрохімічних умов води річки у 2014-2015 рр. У рамках договору з Благодійним Фондом «Громадська ініціатива мешканців Кривбасу» проводився відбір проб води р. Інгулець на хімічний аналіз по 7 пунктах спостереження (рис. 1).



Умовні позначення: ♦5- пункт спостереження, по номерах: 1 – 500 м. нижче мосту, біля Каракунівського водосховища; 3 – на 2 км вище скиду шахтних вод (с. Новоселівка); 4 – труба скиду шахтних вод з б. Свистунова; 5 – біля мосту через р. Інгулець; 6 – біля мосту в с. Андріївка; 7 – біля мосту через р. Інгулець в с. ПівдГЗК 8 – біля мосту через р. Інгулець у с. Заградівка.

Рис. 1 Картосхема розташування пунктів спостреження р. Інгулець

Формулювання цілей статті, постановка завдання. Викликає занепокоєння потужний техногенний вплив на хімічний склад води річки, а саме, значні об'єми скидів високомінералізованих шахтних вод безпосередньо у Інгулець та надходження дніпровської води з низькою мінералізацією.

Об'єктом дослідження є гідрохімічні процеси у воді річки Інгулець в сучасних умовах її експлуатації (скиди шахтних вод, промивка, період без антропогенного втручання).

Предметом дослідження є хімічний склад води річки Інгулець в межах Криворізького залізорудного басейну.

Важливим завданням, яке потребує вирішення є оцінка впровадженого

гідрологічного режиму річки Інгулець на саморегулювання хімічного складу води шляхом встановлення гідрохімічних рівноваг.

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 водозабору 14870 км². Свій початок річка бере із заболоченої балки поблизу с. Топила Знам'янського району Кіровоградської області [4].

Середній ухил водної поверхні дорівнює 0,32%; басейн має загальний ухил із півночі на південь. У верхній частині басейну рельєф сильно пересічений річковою і ярово-балковою мережею, у середній і нижній частині він слабко пересічений.

Долина річки переважно трапецеїдальна, до м. Кривий Ріг вона порівняно вузька, завширшки 1,0-1,5 км; нижче розширяється до 2,5-3,5 км.

Русло річки звивисте, особливо в середній та нижній течії, ширина русла в середній течії 20-30 м. Глибина на перекатах приблизно 0,2-0,6 м, на плесах до 5 м. У нижній течії русло річки має ширину 10-60 м, місцями вона сягає 80 м. Швидкість течії річки вище Кривого Рогу на плесах близька до нуля, на перекатах 0,2-0,5 м/с; нижче Кривого Рогу на плесах 0,10-0,40 м/с, на перекатах сягає 0,5 м/с.

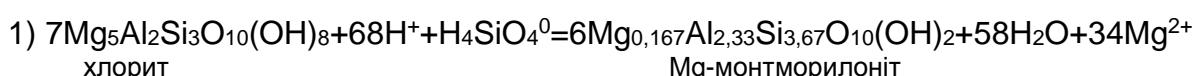
Режим стоку р. Інгулець – типовий для рівнинних рік і характеризується відносно високими весняними повенями та низькими літньо-осінніми і зимовими меженями. У весняний період і при відлигах у зимовий період річка живиться талими водами. В іншу частину року стік річки підтримується ґрутовими та дощовими водами, а також поверхневою притокою під час дощів і злив у басейні річки. Основна область формування стоку розміщені у верхній частині басейну, де формуються 80% сумарного стоку річки.

Стік річки Інгулець зарегульований Олександрійським, Іскрівським та Карабунівським водосховищем. Коефіцієнт зарегульованості досягає 80%.

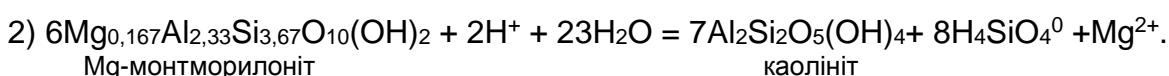
Спостереження за гідрохімічним режимом Інгульця проводилися за Договором між Дніпропетровським національним університетом імені Олеся Гончара та Благодійним Фондом «Громадська ініціатива мешканців Кривбасу» протягом року, а саме: 5.12.2014р.; 26.01.2015р.; 20.02.2015р.; 7.04.2015р.; 19.06.2015р.; 24.07.2015р.; 08.09.2015р. Перші три відбори проб води (5.12.2014 р.; 26.01.2015 р.; 20.02.2015 р.) проводилися у період скиду шахтних вод, відбір проби води 7.04.2015 р. відноситься до періоду між завершенням скиду до початку промивки, проби води відібрані 19.06.2015 р.; 24.07.2015 р. відповідають часу промивки Інгульця дніпровською водою, проба води відібрана 08.09.2015 р. завершення промивки, цю воду можна вважати «рідною» водою Інгульця.

Отже, у гідрологічному режимі Інгульця 2014-2015 рр. зафіксовано чотири періоди.

Для аналізу «стійкості» гідрохімічного режиму річки розглянуті гідрохімічні процеси встановлення рівноваги у системах «хлорит-монтморилоніт-каолініт» та у карбонатно-кальцієвій [4]:

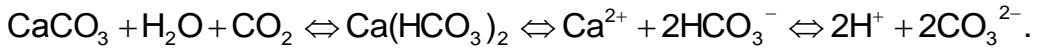


$$\Delta G_{\text{peak}}^{\circ} = -2693.11 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{\text{peak}}^{\circ} = 104.57 \text{ кДж/моль}$$

Щодо карбонатно-кальцієвої системи варто враховувати, що у природній (річковій) воді знаходяться CO_2 віл, іони Ca^{2+} і HCO_3^- , а у твердій фазі – CaCO_3 , тому між ними встановлюється рівновага, що описується рівнянням:



В даному дослідженні враховано, що температурний режим води у річці суттєво змінюється протягом року, тому були проведені перерахунки термодинамічних параметрів для температури води 10°C , оскільки у довідниковых таблицях наводяться дані при температурі 25°C . Для цього були використані відомі залежності між вільною енергією у рівноважному стані та константою реакції за рівняннями [5]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \text{ або у десятинних логарифмах } \Delta G^0 = -2,3026 RT \lg K, \quad (1)$$

де ΔG^0 – вільна енергія у рівноважному стані; R – універсальна газова постійна, дорівнює $0,008\ 314$ кДж/град · моль; T – температура (за Кельвіном); K – константа рівноваги реакції.

Тоді

$$\lg K = \frac{\Delta G^0}{-2,3026 RT} \quad (2)$$

За формулою (2) розраховано константи рівноваги реакцій гідролізу хлориту до Mg-монтморилоніту та Mg-монтморилоніту до каолініту для температури води 10°C : 446,82 та -19,27 відповідно.

Для сумісного аналізу трьох реакцій (хлорит-монтморионіт, монтморилоніт-каолініт, осадження-розчинення карбонату кальцію), використаний індекс нерівноважності [5]:

$$I = \lg \frac{\frac{a_{\text{прод.reak.}}}{a_{\text{вих.речов.}}}}{K_{\text{peak}}} = \lg \frac{Q}{K_{\text{peak}}}, \quad (3)$$

де $a_{\text{прод.reak.}}$ – активність продуктів реакції; $a_{\text{вих.речов.}}$ – активність вихідних речовин; K_{peak} – константа рівноваги реакції.

У розрахунках враховано коефіцієнт активності ($\lg(f)$) за формулою Дебая – Хюкеля [5].

Для карбонатної системи розглядається близький за змістом індекс стабільності води [4]:

$$I = \text{pH}_{\text{вих}} - \text{pH}_{\text{нас}}, \quad (4)$$

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

$$\text{pH}_{\text{нас}} = \text{pK}_{\text{HCO}_3^-} - \text{pL}_{\text{CaCO}_3} - \lg 10^3 [\text{Ca}^{2+}] - \lg [2800\text{L}] + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{2\mu}} + K_{\text{peak}}, \quad (5)$$

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 :

$$\mu = 0,5 \sum (C_i \cdot z_i^2), \quad (6)$$

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

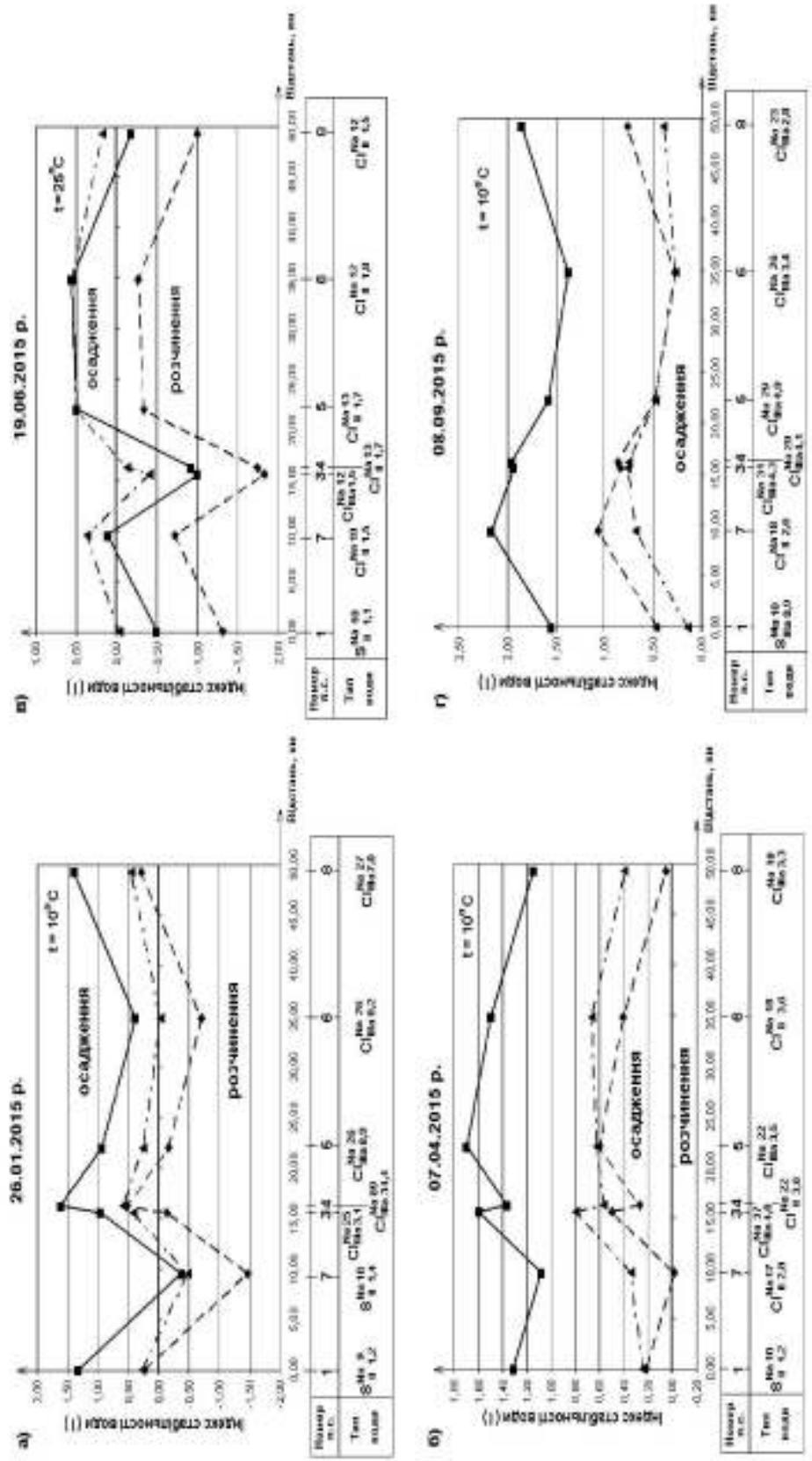
Якщо $I = 0$, вода стабільна, при негативному значенні – агресивна, схильна до розчинення хлориту, Mg -монтморилоніту або $CaCO_3$, при позитивному – до відкладення називних мінералів.

Розрахунки виконані при температурі води 25° С та 10° С (рис.2).

Рисунок 2а відповідає часу скиду шахтних вод. У п.с.1 карбонатна система майже рівноважна ($I=0,27$), але вода є нерівноважною, перенасиченою відносно каолініту ($I=1,33$) і майже рівноважна у системі «хлорид-монтморилоніт» ($I=0,23$), тобто реакція (1), яка самовільно відбувається у воді, у даному пункті спостереження на цей час не проходить. Наслідком цього є те, що вода є натрієвою із значним вмістом іону Mg (30%). У п.с. 7 індекс нерівноважності усіх реакцій, що розглядаються стає негативним, відбуваються реакції розчинення, внаслідок чого збільшується мінералізація до вод – 1,4 г/дм³ та загальна жорсткість. Такі нехарактерні рівноваги у воді річці швидше за все обумовлені певними стоками. З п.с. 3 та нижче за течією річки змінюється тип води з II на IIIa, що беззаперечно вказує на метаморфізацію, змішування природних та техногенних вод. У п.с. 4, місті скиду високомінералізованих шахтних вод, індекс нерівноважності досягає високих значень, вода Інгульця стає перенасиченою, схильною до осадження карбонатних та алюмосилікатних мінералів. Вплив скиду відчувається у п.с. 5, на відстані 5 км, далі за течією гідрохімічні процеси досягають певної рівноваги (п.с.6) і нижче за течією знову відмічається перенасичення води та схильність до осадження карбонату кальцію та монтморилоніту. На даний час спостереження (26.01.2015 р.) гідрохімічний профіль індексу стабільності води показує досить складні нерівноважні гідрохімічні умови.

Ситуація, відображенна на рисунку 2б відповідає періоду припинення скиду шахтних вод у річку, але ще до початку промивки Інгульця дніпровською водою. В усіх пунктах спостереження вода річки схильна до осадження в усіх розглянутих реакціях. Наслідком скиду шахтних вод у річку є підвищена мінералізація води у пунктах спостереження нижче за течією від самого місця скиду (п.с. 4), де мінералізація досягає 4,8 г/дм³ і поступово зменшується до 3,3 г/дм³ у пункті спостереження 8. Тип води змінюється (II та IIIa). Цікавим є збільшення відсоткового вмісту іону Mg (32%) у пункті спостереження 1, поблизу Карабунівського водосховища, де не повинен відчуватися вплив скиду шахтних вод.

На рисунку 2в відображеній стан води у Інгульцю в період його промивки дніпровською водою (19.06.2015 р.). Внаслідок інтенсивного надходження дніпровської води у більшості пунктів спостереження (1,7,3,4,8) відбувається реакції переходу хлориду у монтморилоніт та монтморилоніту у каолініт, остання реакція не характерна для поверхневих вод. Більш-менш стабільною є карбонатна система за виключенням пунктів спостереження 3 та 4. У пункті спостереження 1 продовжується збільшення відсоткового вмісту іону Mg (37%), що майже дорівнює



Умовні позначення до рис. 2: - індекс стабільності води для реакції «кальцій-мономорилоніт»;

- індекс стабільності води для реакції «кальцій-хлорид»;

- індекс стабільності води пункту спостереження вказаний на картосхемі (рис. 1); тип води наведений за О. О. Алексіним [7].

Рис. 2 – Графіки індексу стабільності води р. Інгулець за пунктами спостережень на:

a) 26.01.2015 р.; б) 07.04.2015 р.; в) 19.06.2015 р.

вмісту іону Na (38%). В усіх пунктах спостереження вода має досить невелику мінералізацію ($1,1 - 1,7 \text{ г/дм}^3$), тип води переважно хлоридний натрієвий II. Але така, на перший погляд, прийнятна ситуація є досить небезпечною, бо призводить до «запуску» потужних процесів осадження в усіх розглянутих гідрохімічних реакціях.

Гідрохімічні умови, що склалися у воді Інгульця після промивки відображені на рисунку 2г. Для усіх реакцій, що вивчаються, індекс стабільності більше 0, тобто є схильність до осадження хлориту, Mg-монтморилоніту та кальциту. Вода перенасичена іонами кальцію та магнію, відповідно вода жорстка (до 31 ммол/дм 3), мінералізація води досягає 4,3 г/дм 3 (пункт спостереження 3). Тип води від місця скиду та нижче за течією має тип IIIa, що вказує на техногенний вплив у формуванні хімічного складу води річки.

Особливу увагу привертає хімічний склад води у пункті спостереження 1 (500 м. нижче мосту, біля Карабунівського водосховища). За час спостережень змінився тип води від натрієвого на магнієвий, при цьому вміст іону магнію змінюється не суттєво (від 57,6 мг/дм 3 до 73,0 мг/дм 3). У цьому випадку проаналізований коефіцієнт водної міграції іону магнію [8], його значення змінюються 2,83 до 4,18 (рис. 3).

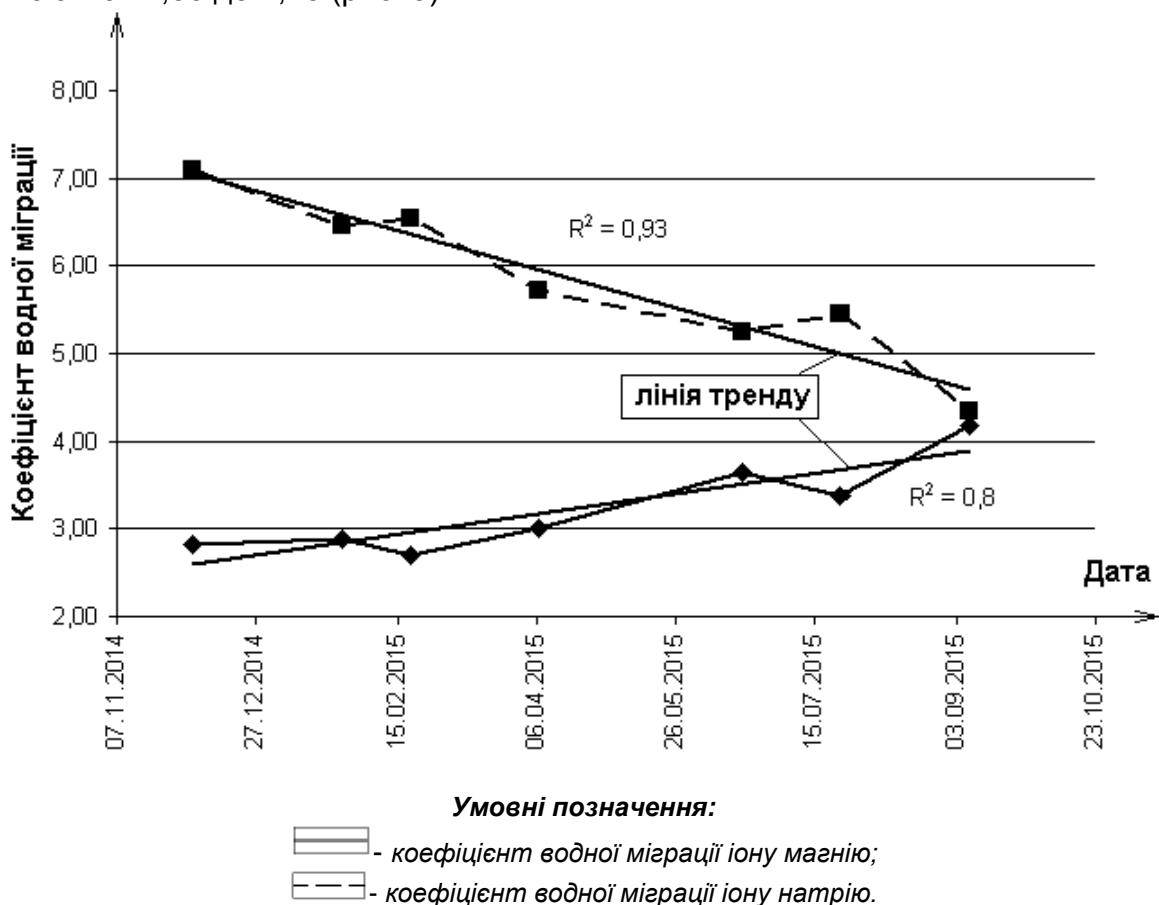


Рис. 3. Графіки зміни коефіцієнту водної міграції іонів магнію та натрію у воді р. Інгулець, пункт спостереження 1.

З достатньою ступеню відповідності ($R^2=0,8$) описується збільшення коефіцієнту водної міграції іону магнію лінією тренду. У той же час спостерігається зменшення коефіцієнту водної міграції натрію від 7,1 до 4,33. Кореляційний зв'язок між коефіцієнтами водної міграції іонів магнію та натрію зворотній дуже тісний ($r=-0,94$). У той же час ще більший зворотній кореляційний зв'язок за час спостереження

відмічається між коефіцієнтами водної міграції іонів магнію та натрію у пунктах спостереження 4 (-0,99), 5 (-0,99), 6 (-0,97), 8 (-0,94). Це підтверджує різні шляхи надходження іонів натрію та магнію у воду річки. Іон натрію швидше за усе надходить у річку зі скидів шахтних вод, а іон магнію – у результаті гідролізу алюмосилікатів.

Висновки. Режим експлуатації річки Інгулець на теперішній час значно кращій ніж варіант скиду шахтних вод з промивкою «антирічкою». Але й такий гідрологічний режим не враховує гідрохімічні особливості води Інгульця та усього Криворізького регіону. Наслідком є те, що вода річки у період без надходження дніпровської води має хімічний склад не схожий з типовим для річок цього регіону.

Для поліпшення гідрохімічний умов річки Інгулець необхідно скласти перспективний план поновлення річки, і першою повинна бути повна відмова від скидів неочищених скидів промислових та господарчо-побутових стоків. Хімічний склад вод та гідрохімічні рівноваги у очищених стоках повинні відповідати типовим для річок даного регіону або не перевищувати показники хімічного складу річки у періоди без скиду та промивки.

Експлуатація Інгульця у теперішньому режимі не поновлює його властивості до самовідновлення, бо значні зміни хімічному складу води у річці несприятливі для гідробіонтів, які беруть безпосередню участь у процесах саморегулювання хімічного складу води.

Уявлення про річку, як вдалий природний об'єкт, що може використовуватися при видобутку та збагаченні залізної руди повинен змінитися на погляд, що річка є складним ландшафтно-географічним об'єктом, який потребує постійної уваги особливо у районах з потужним техногенним впливом. У цьому сенсі треба нагадати вимоги Водної Рамкової Директиви ЄС: «... ніяке подальше погіршення стану водних об'єктів, що зазнають впливу, не відбувається» [9].

Список літератури

1. 15 травня 2015р. в актовій залі управління каналу Дніпро-Інгулець відбулося засідання робочої групи міжвідомчої комісії басейну р.Інгулець [Електрон. ресурс] / Режим доступу: <http://ukdi.gov.ua/news/436-15-travnya-2015r>.
2. Хільчевський В.К. Гідрохімічний режим та якість води Інгульця в умовах техногенезу / В.К. Хільчевський, Р.Л. Кравчинський, О.В. Чунарьов. – К.: Ніка-Центр, 2012. – 180 с.
3. Шерстюк Н.П. Вплив промивки р.Інгулець на перебіг гідрохімічних процесів та встановлення рівноваг / Н.П. Шерстюк // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2014. – Вип. 2(33). – С.28-36.
4. Шерстюк Н.П. Особливості гідрохімічних процесів у техногенних та природних водних об'єктах : Монографія / Н.П. Шерстюк, В.К. Хільчевський. – Дніпропетровськ: ТОВ «Акцент ПП», 2012. – 263 с.
5. Зверев В.П. Роль подземних вод в миграции химических элементов / В.П. Зверев. – М.: Недра, 1982. – 186 с.
6. Горев Л.Н. Мелиоративная гидрохимия / Л.Н. Горев, В.И. Пелешенко. – К.: Вища школа, 1984. – 256 с.
7. Хільчевский В.К. Основи гідрохімії: Підручник./ В.К. Хильчевский, В.И. Осадчий, С.М. Курило. - К .: Ніка - центр, 2012. - 312 с.
8. Шерстюк Н.П. Вплив гірничі-збагачувальної промисловості на міграційні властивості головних іонів у поверхневих водах/ Н.П. Шерстюк // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2011. – Вип. 4(21). – С.95-105.
9. Водна Рамкова Директива ЄС 2000/60/ЕС. Основні терміни та їх визначення. – Київ, 2006. – 244 с

Результати дослідження гідрохімічних процесів у воді р. Інгулець за 2014-2015 рр.

Шерстюк Н.П., Куркуріна О.С.

Досліджено сучасний гідрологічно-гідрохімічний режим експлуатації р. Інгулець у межах Криворіжжя. Виявлено, що у період скиду високомінералізованих шахтних вод зі ставка балки Свистуново вода у річці стає перенасиченою схильною до осадження карбонату кальцію та монтморилоніту. У період промивки річки водою з каналу Дніпро – Інгулець вода є агресивною,

схильною до розчинення називаних мінералів. Встановлений значимий зворотній кореляційний зв'язок між коефіцієнтами водної міграції магнію та натрію у переважній більшості пунктів спостереження. Наведені рекомендації стабілізації гідрохімічний умов води річки.

Ключові слова: річка Інгулець, скиди шахтних вод, промивка, гідрохімічні процеси.

Результаты исследования гидрохимических процессов в воде р. Ингулец за 2014-2015гг.

Шерстюк Н.П., Куркурина О.С.

Исследован современный гидрологический режим эксплуатации р. Ингулец в пределах Криворожья. Выявлено, что в период сброса высокоминерализованных шахтных вод из пруда балки Свистуново вода в реке становится перенасыщенной предрасположенной к осаждению карбоната кальция и монтморилонита. В период промывки реки водой из канала Днепр - Ингулец вода является агрессивной, предрасположенной к растворению названных минералов. Установлена значимая обратная корреляционная связь между коэффициентами водной миграции магния и натрия в подавляющем большинстве пунктов наблюдения. Приведены рекомендации стабилизации гидрохимический условий воды реки.

Ключевые слова: река Ингулец, сбросы шахтных вод, промывка, гидрохимические процессы.

The study hydro-chemical processes in the water of the river Ingulets for 2014-2015 years

Sherstyuk N.P., Kurkurina O.S.

Studied modern hydrological and hydrochemical mode river Ingulets within Krivoi Rog. Ingulets River is the right tributary of the Dnieper. The hydrological regime of the river is typical of rivers in the region. In the middle reaches of the river are mined and enrichment of iron ore. Iron ore mining is accompanied by pumping mine water in large quantities. The peculiarity of this water body is the channel of the river is used for direct discharge in the winter mine water which salinity of 38 g / dm³. At the same time water of Karachunovskoy reservoirs used for drinking purposes residents of Krivoy Rog, it has a stiffness of 9-10 mmol / dm³, exceeding the norm (7 mmol / dm³). In summer, the water is used for irrigation Ingulets and on Yavkinskoy systems. Research carried out on the basis of hydrochemical observations 2014-2015, 7 points drop of water samples. Hydro-chemical processes are analyzed in H₂O-MgO-SiO₂ and H₂O-CaCO₃-CO₂ systems at temperatures of 10°C and 25°C. To assess the formation of hydro chemical equilibria in said system used disequilibrium index for the carbonate system - stability index of water. It was revealed that during the discharge of mine water from the pond beams Svistunova water in the river becomes supersaturated prone to precipitation of calcium carbonate and montmorillonite. During the flushing water from the river channel Dnipro - Ingulets water is aggressive, prone to dissolution of these minerals. After washing with water in the river below the discharge of mine water has a salinity of 3-4 g / dm³ and stiffness 31 - 23 mmol / dm³. Water supersaturated with respect to systems, buyout are considered prone to precipitation of calcium carbonate, montmorillonite and kaolinite. Designed water migration ratios of sodium and magnesium ions in water Ingulets for the entire period of observation. The significant inverse correlation between the coefficients of water migration magnesium and sodium in the vast majority of observation points. It was concluded that the water entering the river of sodium ions from mine water and magnesium ions - as a result of hydrolysis processes aluminosilicate.

The studies describe hydro-chemical processes in the water of the river as unsustainable. The high salinity of mine waters leads to the death of aquatic organisms. As a result of disrupted river property to self-regulation.

Recommendations stabilization hydrochemical conditions Ingulets water.

Keywords: river Ingulets, discharge of mine water, flushing, hydro-chemical processes.

Надійшла до редколегії 17.03.2016