

результаты определения концентраций главных катионов и анионов, тяжелых металлов, пестицидов, а также определен видовой состав фитоперифитонного сообщества р. Сирет и ее притоков.

Ключевые слова: мониторинг; гидрохимические показатели; гидробиологические показатели; фитоперифитон; тяжелые металлы; пестициды.

The characteristic of the hydrochemical regime and water quality assessment of the rivers of the High Siret river basin

Karavan J.

The article contains the results of the monitoring of the Siret river basin based on hydrochemical and hydrobiological methods of analysis of water quality. In this publication describes the results of determining the concentrations of major cations and anions, heavy metals, pesticides, and determined the species composition of phytoperiphyton community in Siret river and its tributaries.

Keywords: monitoring; hydrochemical indicators; hydrobiological indicators; phytoperiphyton; heavy metals; pesticides.

Надійшла до редколегії 12.03.12

УДК 556.01

Шерстюк Н.П.

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

ВИПАРОВУВАННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНЕНИХ РЕЧОВИН У ВОДІ СТАВКІВ КРИВОРІЖЖЯ

Ключові слова: випаровування, концентрування, хімічний склад води, ставки, Криворіжжя

Постановка проблеми. Випаровування є важливим процесом гідрологічного циклу. З дощових вод, які випадають на континенти, більше половини повертається в атмосферу шляхом прямого випаровування або транспірації рослинами. Загальний ефект випаровування полягає у видаленні з розчину чистої H_2O , тому концентрації всіх розчинених компонентів зростають. Хоча випаровування відбувається у всіх кліматичних зонах, однак тільки у відносно аридних умовах концентрація розчинених речовин стає головним фактором, що зумовлює склад води.

Внаслідок інтенсивного випаровування формуються евапорити – продукти випаровування води шляхом її поступового згущення у замкнутих або напівзамкнутих водоймах внаслідок дії сонячної радіації.

Район досліджень належить до атлантико-континентальної, європейської, недостатньо зволоженої, теплої області помірного поясу [1].

У південній частині Криворіжжя випадає в середньому 400 – 430 мм, у північній – до 460 мм опадів. Річне випаровування у середньому складає 352,0 мм, у південній частині до 400 мм. За відношенням кількості опадів до випаровування, район характеризується недостатнім зволоженням.

Тому постає проблема дослідження – наскільки випаровування та концентрування розчинених речовин у воді ставків, а саме, у них співвідношення прибуткових та видаткових елементів водного балансу часто є вирішальним, має місце у Криворіжжі та визначає хімічний склад води.

Аналіз основних досліджень та публікацій. Першими у вивченні геохімічних явищ, що відбуваються при випаровуванні є роботи Д. Узілію, Я. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова, М. Г. Валяшко, С. Р. Крайнова [2]. Найбільш дослідженим є концентрування морської води і зміна хімічного складу ропи.

У роботі [3] визначається склад та послідовність соленакопичення у водоймі, що осолоняється. Розрізняється три типи вихідної води: карбонатний (або содовий), сульфатний і хлоридний. Для содового типу характерні наявність і вирішальне значення солей натрію: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. У сульфатному типі домінує і має вирішальне значення система $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + (\text{H}_2\text{O})$. Для хлоридного типу характерна система CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Важливо, що процес концентрування розчинених у воді речовин у результаті випаровування має велике значення для утворення не тільки твердих сполук, але й висококонцентрованих розсолів.

Основні принципи еволюції розсолів, не зв'язаних генетично з морською водою, викладені Джонсом [4]. Ці принципи були розширено й переведено на кількісну основу Гаррелсом і Маккензі [5] та Харді й Егстером [6].

Раніше процеси соленакопичення у водоймах Криворіжжя не вивчалися.

Мета досліджень. Виявлення на території Криворіжжя водних об'єктів у яких відбувається випаровування та концентрування розчинених у воді речовин. Дослідження послідовності зміни хімічного типу води у виявлених водних об'єктах.

Виклад основного матеріалу. Значний техногенний вплив на території, що вивчається призводить до змін хімічного складу води водних об'єктів [7]. Формування хімічного складу води у річках та ставках визначається співвідношенням техногенних та природних факторів. Фактори, які визначають формування хімічного складу природних вод, поділяються на наступні групи [8]:

- фізико-географічні (рельєф, клімат, вивітрювання, ґрунтовий покрив);
- геологічні (склад гірських порід, гідрогеологічні умови);
- фізико-хімічні (кислотно-лужні й окисно-відновні умови, змішування вод і катіонний обмін);
- біологічні (життєдіяльність живих організмів і рослин);
- техногенні – всі фактори пов'язані з діяльністю людини.

У результаті комплексного впливу названих факторів у Криворіжжі сформувалася специфічна гідрохімічна ситуація.

До техногенних факторів формування хімічного складу води у ставках з огляду на поставлені завдання дослідження можна віднести фактори зміни гідрологічних умов: у результатів шахтного водовідливу на значних територіях прилеглих до шахт та кар'єрів спостерігається зниження рівня ґрунтових вод, що призводить до розриву гідравлічного зв'язку між

поверхневими та ґрунтовими водами. У ставках зміни водного балансу призводять до зменшення підземного живлення та зниження рівня води.

Ставки на території Криворіжжя улаштовані у балках, які, як правило, мають трапецієподібний переріз з великими майже симетричними схилами, крутість яких збільшується до їх вершин. Нижні частини балок є задернованими, а верхні – розорані. По дну балок часто протікають струмки, що формуються в основному за рахунок виходів по схилах балок підземних вод і скидів технічних вод. Площа ставків загалом невелика, 1 – 50 га, глибина змінюється від 4 до 2 м.

Щоб охопити ширший діапазон початкових складів вод, що піддаються випаровуванню, Харді й Егстер [6] узагальнили розрахункову процедуру Гаррелса й Маккензі. Найбільш важливою складовою частиною їхньої моделі є концепція хімічного поділу: *щораз, коли в процесі випаровування осаджується бінарна сіль і ефективно відношення двох іонів у солі відрізняється від відношення концентрацій цих іонів у розчині, подальше випаровування буде призводити до збільшення вмісту іона, що присутній у розчині в більш високій відносній концентрації, і до зниження вмісту іона, що присутній у більш низькій відносній концентрації.*

Основна ідея хімічного поділу полягає в тому, що із двох іонів, які входять до складу солі, що осаджується в процесі випаровування, один буде накопичуватися, а концентрація іншого стане дуже низькою.

Модель Харді – Егстера інтерпретує трансформацію хімічного складу природних вод, що піддаються випаровуванню, через послідовність хімічних поділів (рис. 1). Майже у всіх природних водах першим мінералом, що осаджується, а, отже і викликає перший хімічний поділ, є кальцит. Подальша поведінка розчину залежить від того, чи буде концентрація кальцію (в еквівалентах) більшою або меншою за карбонатну лужність (в еквівалентах), тобто чи буде $2[\text{Ca}^{2+}]$ більше або менше, ніж $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$. У воді, вміст розчинених речовин у якій обумовлено атмосферним CO_2 і розчиненням кальциту, рівняння балансу зарядів можна навести таким чином:



Якщо величини H^+ і OH^- мізерно малі, то



Випаровування такої води призведе до осадження CaCO_3 , але накопичення Ca^{2+} щодо лужності (або навпаки) спостерігатися не буде (якщо рівновага з кальцитом і атмосферою буде підтримуватися, склад води в процесі випаровування не зміниться). Таким чином, рівняння (1) та (2) визначають "точку рівноваги" хімічного поділу. Якщо в якому-небудь розчині критерій, виражений рівняннями (1), (2), не витримується, то при випаровуванні буде зростати концентрація Ca^{2+} або лужність.

Якщо концентрація кальцію менша за лужність, то при випаровуванні майже весь кальцій буде вилучений з розчину й розчин бути мати тенденцію до переходу в лужний карбонатний розсіл (варіант I, рис. 1). І навпаки, коли концентрація кальцію більша за лужність, з розчину буде майже повністю

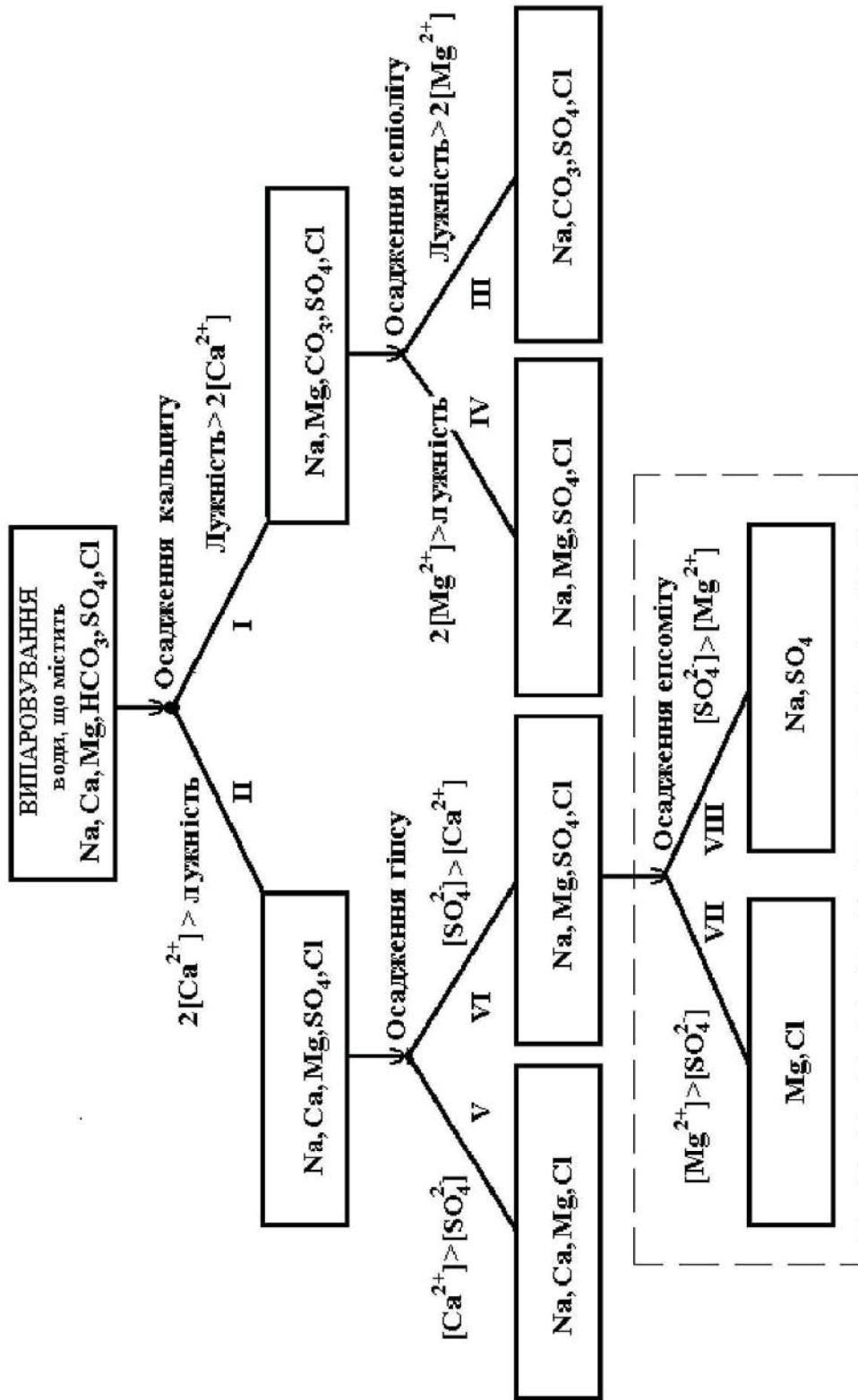
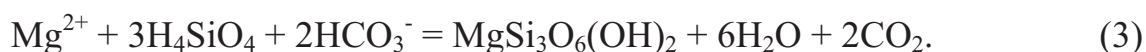


Рис. 1. Модель трансформації хімічного складу природних вод в результаті процесів випаровування за Харді – Егстером [6] з доповненнями (I – VIII – варіанти трансформації хімічного складу вод)

вилучено карбонатні форми й розчин буде мати тенденцію до переходу в майже нейтральний сульфатний або хлоридний розсіл (варіант II, рис. 1). У випадку варіанту I черговий хімічний поділ буде обумовлено осадженням сепіоліту:



Осадження сепіоліту й відповідний хімічний поділ включають три форми, а саме Mg^{2+} , HCO_3^- і H_4SiO_4 . Важливим критерієм є, чи буде $[\text{Mg}^{2+}]$ більше або менше за карбонатну лужність, що залишається після осадження кальциту. Якщо концентрація магнію (в еквівалентах) менше за лужність, що залишається (варіант III), то вода стане карбонатним лужним розсоллом. Варіант I і наступний за ним варіант III є наслідком припущень Гаррелса й Маккензі [5]. Якщо концентрація магнію більша за лужність, що залишається (варіант IV), то розчин зрештою стане сульфатним або хлоридним розсоллом, що не містить карбонату.

У варіанті II наступним, найімовірніше, буде осадження гіпсу, що викликає хімічний поділ. Якщо концентрація Ca^{2+} , що залишається після осадження кальциту, вища за концентрацію SO_4^{2-} (варіант V), то кінцевий розсіл буде містити в якості головних розчинених речовин хлориди Na, Ca й Mg. Якщо вищою є концентрація SO_4^{2-} (варіант VI), то кінцевий розсіл буде складатися з хлоридів і сульфатів, у яких головними катіонами будуть натрій і магній.

На території Криворіжжя процеси концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування спостерігаються у ставках. Внаслідок зниження рівня ґрунтових вод, замулення дна ставків та з інших причин спостерігається розрив гідравлічного зв'язку між ґрунтовими водами та поверхневою водою у водоймі (ставку). Утруднення або зникнення водообміну між ґрунтовими водами та поверхневою водою водойми призводить до зміни її водного балансу. За відношенням кількості опадів до випаровування, район Криворіжжя характеризується недостатнім зволоженням, тобто зменшення або припинення підземного живлення призводить до зменшення води у ставку, внаслідок чого розпочинається процес концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування. Звертає на себе увагу те, що ставки, у яких спостерігається концентрування (16 ставків) переважно знаходяться на півдні Криворіжжя, а саме, на території Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату, де зростає різниця між прибутковою та витратною частинами водного балансу ставків (рис.2).

За хімічним складом воду в усіх ставках можна поділити на три види: клас хлоридний, група магнію (2 ставки); клас сульфатний, група магнію (4 ставки); клас сульфатний, група натрію (8 ставків).

Для прикладу розглянемо формування хімічного складу у воді ставків кожного виду (табл.).

У воді ставка с. Дем'янівка виконується співвідношення « $2[\text{Ca}^{2+}] > \text{лужність}$ » ($34,5 \times 2 > 14,8$), тому карбонатні форми вилучаються з розчину у вигляді карбонатів, а залишаються хлор- та сульфат іони (варіант II).

Таблиця. Хімічний склад води ставків, у яких відбувається концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування, 2010 р.

Водний об'єкт	Мінералізація, мг/дм ³	Хімічний склад										Тип води (за формулою Курлова)		
		Ca ²⁺		Mg ²⁺		K ⁺ +Na ⁺		Cl ⁻		SO ₄ ²⁻			HCO ₃ ⁻	
		ммоль/дм ³	%	ммоль/дм ³	%	ммоль/дм ³	%	ммоль/дм ³	%	ммоль/дм ³	%		ммоль/дм ³	%
Ставок, с. Дем'янівка	39739,6	34,5	5	541,1	53	283,5	42	344,2	52	309,3	46	14,8	2	Сульфатно-хлоридний натрієво-магнієвий
Ставок 3, с. Веселий Став	13559,3	37,0	17	77,7	36	98,6	46	68,0	32	139,8	66	5,0	2	Хлоридно-сульфатний кальцієво-магнієво-натрієвий
Ставок 2, с. Тихий Став	5427,28	17,7	21	33,3	40	32,0	38	25,3	30	53,1	63	5,4	6	Хлоридно-сульфатний кальцієво-натрієво-магнієвий

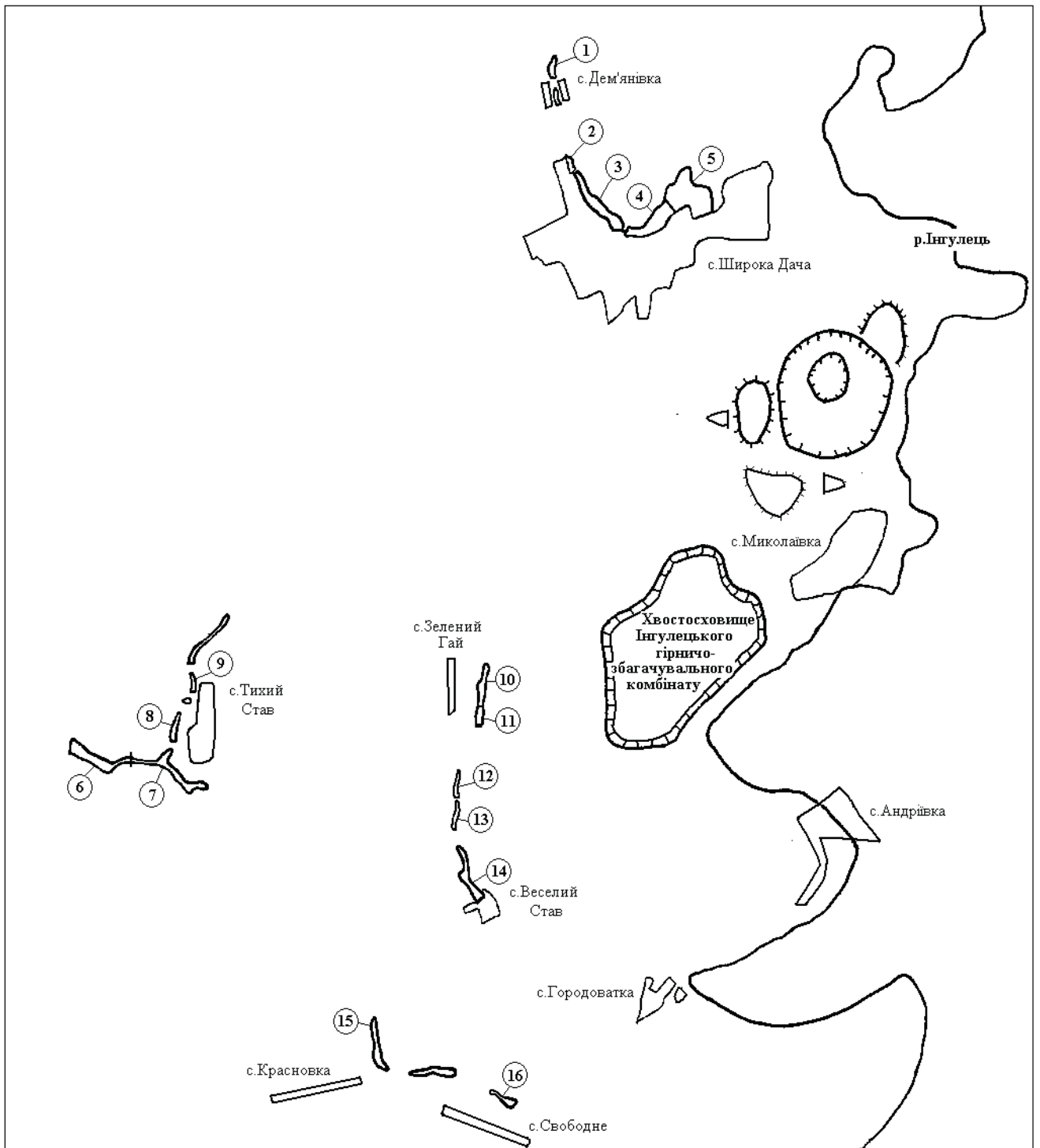


Рис. 2. Картохема розташування водних об'єктів і пунктів спостереження на них у районі Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату

Умовні позначення:

1 - ставок, с. Дем'янівка; 2 – ставок 1, балка. Березнеговата; 3 - ставок 2, балка Березнеговата; 4 - ставок 3, балка Березнеговата; 5 - ставок 4, балка. Березнеговата; 6 – ставок 1, с. Тихий Став; 7 - ставок 2, с. Тихий Став; 8 - ставок 3, с. Тихий Став; 9 - ставок 4, с. Тихий Став; 10 – ставок 1, с. Зелений Гай; 11 - ставок 2, с. Зелений Гай; 12 - ставок 1, с. Веселий Став; 13 - ставок 2, с. Веселий Став; 14 – ставок 3, с. Веселий Став; 15 – ставок, с. Красновка; 16 – ставок, с. Свободне.

Далі відбувається осадження гіпсу за співвідношеннями концентрацій $[Ca^{2+}]$ та $[SO_4^{2-}]$. Вміст сульфат-іону значно перевищує вміст іону кальцію: $309,3 > 34,5$ і хімічний поділ йде по VI варіанту. Після осадження гіпсу з розчину вилучаються іон кальцію, його вміст є мізерним (5%), вміст сульфат-іону також зменшується і переважаючим стає хлор-іон. Наприкінці VI варіанту розчин утримує іони натрію, магнію, сульфат- та хлор-іони.

На підставі фактичних гідрохімічних даних по ставках Кривбасу нами запропоновано подальші варіанти концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування (на рисунку 5.2 їх виділено пунктирною лінією).

Продовження концентрування розчинених речовин призводить до утворення епсоміту. (Епсоміт $(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ – типовий мінерал евапоритів, що утворюється при концентруванні розсолів за рахунок випаровування вод солоних озер; випадає з розчину раніше сульфату натрію, оскільки при температурі понад $30^\circ C$ його розчинність зменшується, відповідно $MgSO_4 - 397 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг } H_2O$, $Na_2SO_4 - 408 \cdot 10^{-3} \text{ кг/кг } H_2O$ [24]). Якщо $[Mg^{2+}]$ залишається більше, ніж $[SO_4^{2-}]$, то хімічний поділ йде за варіантом VII і розсіл стає хлоридний магнієвий. Якщо ж $[Mg^{2+}]$ залишається менше $[SO_4^{2-}]$, то концентрування розчинених речовин продовжується за варіантом VIII, вміст іону магнію зменшується, а провідним стає іон натрію. Вміст сульфат-іону залишається достатньо значним, і вода стає сульфатною. Саме такий розвиток процесу концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування підтверджується концепцією хімічного поділу Харді – Егстера.

У воді ставку с. Дем'янівка концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування відбувається за варіантом VII, тип води сульфатно-хлоридний натрієво-магнієвий.

У ставку 3 с. Веселий Став концентрування речовин відбувається за варіантом VIII, описаним вище. Кінцевим типом води стає хлоридно-сульфатний кальцієво-магнієво-натрієвий.

Процес концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування у воді ставка 2, с. Тихий Став відбувається за варіантом VI, але тип води станом на 2009 р. є сульфатним магнієвим. Можна вважати, що такий тип води не є остаточним, а зафіксовано саме осадження епсоміту і при збільшенні мінералізації тип води стане сульфатним натрієвим. Таке припущення підтверджуються гідрохімічними спостереженнями у ставку 3, с. Веселий Став. За мінералізації води у ставку $3,5 \text{ г/дм}^3$ (1994 р.) тип води був сульфатний магнієвий, на даний час переважаючим є іон натрію.

Висновки. Таким чином, можна стверджувати, що процес концентрування розчинених речовин за рахунок випаровування є провідним у формуванні хімічного складу води ставків на території південної частини Криворіжжя, а саме Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату (16 ставків), у яких спостерігаються значні зміни водного балансу водойми з переважанням витратної частини.

Список літератури

1. Булава Л.Н. Физико-географический очерк территории Криворожского горнопромышленного района / Л. Н. Булава // Деп. в УкрНИИНТИ 2.11.90. – Кривой Рог, 1990. – 125 с.
2. Крайнов С.Р. Гидрохимия : Учебное пособие / С.Р. Крайнов, В.М. Швец. – М.: Недра, 1992. – 463 с.
3. Валяшко М. Г. О некоторых физико-химических и геохимических проблемах галогенеза / М.Г. Валяшко // Проблемы соленакопления. – Новосибирск : Изд-во СО АН СССР, 1977. – Т. 1.– С. 268 – 288.
4. Eugster H.P. Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution / H.P. Eugster, B. F. Jones // Am. J. Sci., 279, 1979. – P. 609 – 631.
5. Garrels R.M. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. Equilibrium Concepts in Natural Water Systems / R.M. Garrels, F.T. Mackenzie // Am. J. Sci., 1967. – P. 222 – 242.
6. Eugster H.P. Saline lakes. Lakes–Chemistry, Geology, Physics / H.P. Eugster, L.A. Hardie // Am. J. Sci., 1978. – P. 237 – 293.
7. Шерстюк Н.П. Вплив гірничо-збагачувальної промисловості на міграційні властивості головних іонів у поверхневих водах / Шерстюк Н.П. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т. 21. – С. 93–105.
8. Горев Л.М. Гидрохимия Украины / Л. М. Горев, В. И. Пелешенко, В. К. Хильчевський. – К. : Вища школа, 1995. – 307 с.

Випаровування та концентрування розчинених речовин у воді ставків Криворіжжя

Шерстюк Н.П.

Досліджено процеси трансформацію хімічного складу води у ставках південної частини Криворіжжя під впливом випаровування. На підставі фактичних спостережень за хімічним складом води у ставках запропоновано доповнення до моделі Харді – Егстера.

Ключові слова: випаровування, концентрування, хімічний склад води, ставки, Криворіжжя.

Испарение и концентрирование растворенных веществ в воде прудов Криворожья

Шерстюк Н.П.

Исследованы процессы трансформации химического состава воды в прудах южной части Криворожья под влиянием испарения. На основании фактических наблюдений за химическим составом воды в прудах предложено дополнения к модели Харди - Егстера.

Ключевые слова: испарение, концентрирование, химический состав воды, пруды, Криворожье.

Evaporation and concentration of dissolved substances in water ponds Kryvorizhzhya

Sherstyuk N.P.

The processes of transformation of the chemical composition of water in the ponds of the southern part of the Krivoi Rog under the influence of evaporation. Based on actual observations of the chemical composition of water in the ponds proposed additions to the model Hardi - Egstera.

Keywords: evaporation, concentration, chemical composition of water, ponds, Krivoi Rog.

Надійшла до редколегії 29.03.12