

Ігор ДУДОК, Ольга НІКОЛЕНКО

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ
ГІДРОХІМІЧНОГО РЕЖИМУ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД
РІЧОК ВЕРЕЩИЦЯ ТА КОРОПЕЦЬ (БАСЕЙН ДНІСТРА)**

Побудовано імітаційні математичні моделі гідрохімічного режиму Великолюбінського ставка (басейн р. Верещиця) та ставка м. Підгайці (басейн р. Коропець) для з'ясування можливості їхнього використання в практиці управління якістю водних ресурсів малих річок. Розробку моделей здійснювали шляхом безпосередньої побудови камерної моделі на основі просторового осереднення процесів і складання балансових рівнянь. Для оцінки змін гідрохімічного режиму було використано результати визначень концентрацій біогенних речовин та сульфат- і хлорид-іонів. Складено математичні моделі для різних сезонів, які свідчать про те, що у ставках вода частково очищається від забрудників, чому сприяють процеси, які відбуваються в них (седиментаційні, процеси сорбції–адсорбції, осадження, розчинення).

Ключові слова: екологічний стан, гідрохімічний режим, імітаційні математичні моделі, поверхневі води, біогенні речовини, сполуки Нітрогену.

Вступ. Зростання забруднення поверхневих вод упродовж останніх десятиріч, зумовлене антропогенними чинниками, має постійний і цілком закономірний характер. У воді постійно збільшується вміст типових забруднювальних речовин промислового, господарсько-побутового і сільськогосподарського походження (важких металів, фенолів, нафтопродуктів, синтетичних поверхнево-активних речовин, сполук Нітрогену і Фосфору, органічних речовин тощо) (Вишневський, 2001). Малі річки забруднені значно більше, ніж великі, оскільки вони мають низький потенціал самоочищення.

Актуальною проблемою в усьому світі є забруднення поверхневих і підземних вод сполуками Нітрогену (амонієм, нітритами й, особливо, нітратами). За 2009–2010 рр. в Україні, причому в різних регіонах, зафіксовані випадки гострого отруєння дітей, віком до одного року, водою із криниць індивідуальних господарств, у якій були виявлені нітрати в кількостях, що перевищували значення допустимих концентрацій. Нітрати негативно діють на організм людини – впливають на генетичні механізми, викликають серцево-судинні захворювання, порушують обмін речовин. Токсичність нітратів є наслідком ланцюга перетворень: нітрат–нітрит–N-нітрозосполуки. Вміст нітратів у питних водах понад 50 мг/л призводить до захворювання крові в дітей та молодняка тварин (Горев і ін., 1995).

Стічні води із сільськогосподарських полів і тваринницьких ферм та деякі промислові містять у своєму складі багато органічних сполук Фосфору.

Багато сполук Нітрогену і Фосфору є в побутових стічних водах. Зростання вмісту біогенних елементів (особливо Фосфору у формі фосфатів) у ріках, озерах та інших водоймах спричиняє інтенсивний розвиток синьо-зелених і деяких інших водоростей (“цвітіння” водойм). Це супроводжується різким зменшенням вмісту кисню у воді.

Природна евтрофікація (евтрофікація – процес доброго живлення рослин) спостерігається тисячоліттями, а антропогенна настає набагато швидше, особливо у водоймах із уповільненим обміном води – озерах, ставках, водосховищах тощо. Евтрофікація вод – процес оборотний. Учені вважають, що, незважаючи на порушення рівноваги при антропогенній евтрофікації, такі водойми можуть повернутися в початковий стан, якщо до них не будуть потрапляти сторонні речовини (Environmental Monitoring, 2004). Це пов’язано із періодом відновлення вод у природі. Відомо, що підземні води відновлюються через 300 років, води в проточних озерах – через 3,5; річкові – через півмісяця. При цьому важливо, що 1 м³ промислово-побутових стоків забруднює 12–15 м³ чистої води. На 1 кг сполук Фосфору, що потрапив у водойму, утворюється 100 кг фітопланктону. Оптимальний ріст водяних організмів спостерігається за концентрації фосфат-іона 0,09–1,8 мг/л, натомість низький вміст цих елементів обмежує ріст водоростей. Результати досліджень евтрофікації показують, що “цвітіння” води за рахунок водоростей з’являється тільки тоді, коли концентрація фосфат-іона у воді перевищує 0,01 мг/л. Вітчизняні й зарубіжні дослідження свідчать, що втрат елементів живлення буває значно більше із ґрунту. Більшість із них потрапляє у водойми, головним чином, із твердими і рідкими стоками. Втрати добрив при неправильному застосуванні бувають значними, особливо під час зимового або ранньовесняного їхнього внесення. Із стоковими водами на полях, навіть із незначним схилом, виносяться 50–100 % аміачної селітри, 30–40 % Фосфору від внесеної кількості. Загалом основна частина біогенних елементів (80–90 % річного навантаження) потрапляє у водойми навесні із талими водами.

Проблеми евтрофікації природних вод дуже складні й потребують наукового аналізу. Адже відомо, що помірно евтрофіковані озера більш продуктивні й мають найкращі умови для рибного промислу. У практиці рибництва озера і ставки часто штучно удобрюють для підвищення рибної продуктивності, надмірна евтрофікація, навпаки, призводить до погіршення якості води і загибелі риби (Manahan, 2001).

Екологічний стан лівих приток р. Дністер (однієї із головних водних артерій України) – річок Верещиця та Коропець, зарегульованих ставками, погіршується, а саме ці і подібні до них інші малі річки є джерелом його живлення.

Наша мета – побудувати імітаційні математичні моделі гідрохімічного режиму Великолюбінського ставка (басейн р. Верещиця) та ставка м. Підгайці (басейн р. Коропець) для з’ясування можливості використання таких моделей у практиці управління якістю водних ресурсів малих річок.

Матеріал і методи дослідження. Під час вивчення екологічного стану басейнів річок Верещиця і Коропець використовували експедиційний метод – отримання інформації про природні умови, вміст сполук Нітрогену у воді (який визначали колориметрично), під час виїздів на об’єкти дослідження.

Інформацію обробляли використовуючи математичне моделювання гідрохімічного режиму поверхневих вод – створення розрахункових моделей для вивчення зміни концентрації біогенних речовин і хлорид- та сульфат-іонів у досліджуваних об'єктах та прогнозування їхнього екологічного стану. Для побудови математичних моделей гідрохімічного режиму поверхневих вод використані дані власних аналітичних визначень (сполуки Нітрогену) і матеріали управліннь охорони навколишнього природного середовища у Львівській та Тернопільській обл. (вміст Cl^- , SO_4^{2-} та PO_4^{3-}) (за матеріалами інформаційно-аналітичних оглядів “Стан довкілля у Львівській області”, “Стан довкілля в Тернопільській області” (2008, 2009 р.)).

Надходження у річки Верещиця та Коропець того чи іншого типу забруднень визначається природними особливостями території їхніх водозборів, характером господарського використання заплавл та інтенсивністю господарської діяльності на площі водозборів. Із території житлової та промислової забудови до річки потрапляють фіксовані стоки – скиди підприємств та міських очисних споруд і неконтрольовані поверхневі зливи. Вони містять широкий спектр забруднень, а їхня кількість залежить від розмірів житлових масивів, обсягу виробництва та стану очисних споруд. У стоках із сільськогосподарських угідь переважають органіка, біогенні речовини та пестициди. Ці стоки спричиняють швидке замулення річок.

Водоохоронними зонами на досліджуваній території є невеликі берегові лісопосадки, які не виконують належним чином функції фільтрації стоків.

Передумови формування якісного стану вод басейну р. Дністер загалом та його приток мають не тільки природний, але й антропогенний характер.

Результати досліджень. Ми зафіксували певні зміни вмісту головних іонів у воді досліджуваних річок. У воді р. Верещиця (біля гирла) спостерігалось значне підвищення вмісту гідрокарбонатних іонів. Така зміна складу води є нетиповою для природних процесів і, можливо, пов'язана із впливом антропогенних чинників.

Аніонний склад води р. Коропець (за аналогічними компонентами) залишався відносно стабільним, спостерігалось незначне зменшення вмісту гідрокарбонат-іонів і збільшення вмісту завислих речовин у грудні, що, імовірно, теж пояснюється переважанням впливу техногенних чинників над природними процесами самоочищення вод, оскільки в цей період зменшується швидкість течії річки.

Величина pH у поверхневих водах річок коливалася у межах: 7,6–7,9 – у басейні р. Верещиця та 7,2–7,6 – у басейні р. Коропець.

У гирловій частині р. Верещиця спостерігаємо істотне збільшення загальної мінералізації та вмісту катіонів Кальцію (рис. 1), а також підвищення вмісту катіонів Хрому, Плюмбуму, Кадмію, що вказує на наявність джерела техногенного забруднення.

У зимово-весняний період (до квітня) збільшується мінералізація і вміст головних катіонів у воді р. Коропець (рис. 2). Очевидно, це теж пов'язано із впливом техногенних та антропогенних чинників і зменшенням надходження атмосферних опадів упродовж цього часу.

Вміст мінеральних форм Фосфору був у межах норми, що свідчить про інтенсивне споживання цього біогенного елемента.

Вміст сполук Нітрогену в поверхневих водах коливається. Аналіз даних спостережень за вмістом мінеральних сполук Азоту (NH_4^+ ; NO_2^- ; NO_3^-) свідчить про зменшення в річкових басейнах вмісту мінеральних форм Азоту (рис. 3, табл. 1, 2) у цілому, хоча спостерігається і перевищення гранично-допустимих концентрацій для вищезазначених сполук.

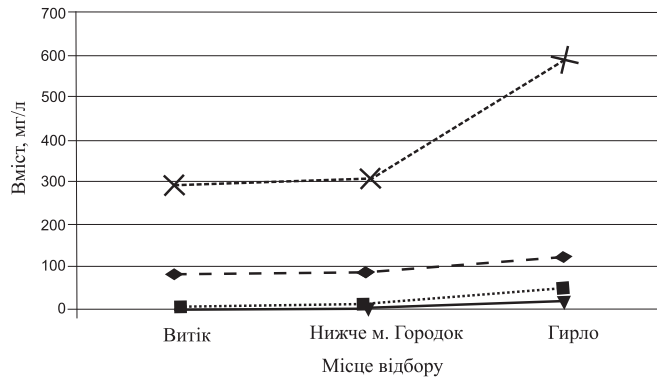


Рис. 1. Зміна загальної мінералізації і вмісту головних катіонів у р. Верещиця:
 ◆ – Na^+ ; ■ – Ca^{+2} ; ▼ – Mg^{+2} ; x – мінералізація.

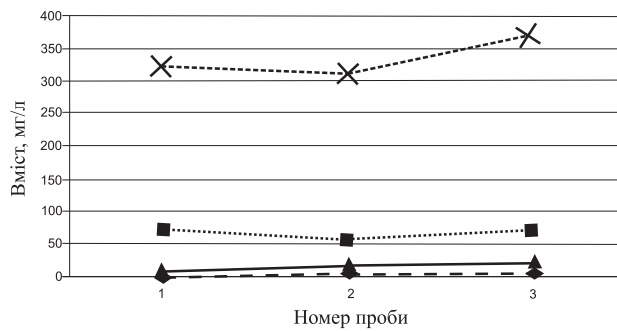


Рис. 2. Зміна загальної мінералізації і вмісту головних катіонів у р. Коропець (нижче м. Підгайці):
 ◆ – Na^+ ; ■ – Ca^{+2} ; ▲ – Mg^{+2} ; x – мінералізація; 1 – листопад; 2 – грудень; 3 – квітень.

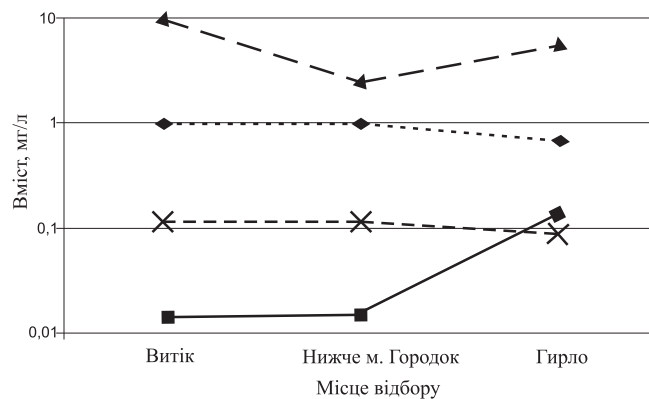


Рис. 3. Зміна вмісту мінеральних сполук Нітрогену та Фосфору у воді р. Верещиця:
 ◆ – NH_4^+ ; ■ – NO_2^- ; ▲ – NO_3^- ; x – PO_4^{3-} .

Таблиця 1. Результати досліджень розподілу концентрацій сполук Нітрогену у водах першого від поверхні водоносного горизонту (в алювіальних відкладах) басейну р. Коропець

| Місце відбору проб (населений пункт) | Відстань від населеного пункту до р. Коропець, м | Концентрації, мг/л | | |
|--------------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ |
| Загайці | 150 | 0,5 | 0,1 | 29,7 |
| Застав'я | 100 | 0,2 | 0,01 | 18,9 |
| Старе Місто | 200 | 0,4 | 0,05 | 8,5 |
| Підгайці | 500 | 0,2 | 0,07 | 9,2 |

Таблиця 2. Результати досліджень розподілу концентрацій сполук Нітрогену у водах другого від поверхні водоносного горизонту (міжпластового, у корінних породах) басейну р. Коропець

| Місце відбору проб (населений пункт) | Відстань від населеного пункту до р. Коропець, м | Концентрації, мг/л | | |
|--------------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | NH ₄ ⁺ | NO ₂ ⁻ | NO ₃ ⁻ |
| Новосілка | 400 | 0,1 | 0,05 | 17,1 |
| Загайці | 300 | 0,1 | 0,02 | 14,2 |
| Старе Місто | 800 | 0,7 | 0,01 | 6,8 |
| Підгайці | 100 | 0,2 | 0,01 | 7,1 |
| Підгайці (джерело) | 150 | 0,2 | 0,01 | 4,2 |

За результатами досліджень розподілу концентрацій сполук Нітрогену у воді басейну р. Коропець (досліджено воду із 8 криниць, 1 джерела, а також воду р. Коропець) було встановлено: що амоній-іон у проаналізованих водах виявлений у кількостях, менших за ГДК, – від 0,2 до 0,7 мг/дм³, в основному 0,1–0,2 мг/дм³. Його максимальний вміст виявлений у водах ставка та безпосередньо р. Коропець, проте і він менший за значення ГДК для питних вод. Концентрація нітритів – у межах від 0,01 до 0,1 мг/дм³. Концентрації нітрат-іонів у поверхневих та підземних водах коливаються від 4,2 до 29,7 мг/дм³ (див. табл. 1, 2).

У водах р. Коропець та ставка в межах м. Підгайці виявлено підвищений вміст нітрит-іона, що можна пояснити впливом несанкціонованих пасовищ та сміттєзвалищ на територіях заплав.

Із наведених даних також видно, що вміст нітратів у водах алювіальних порід є вищим, ніж у водах корінних порід, завдяки кращій захищеності водоносних горизонтів у корінних породах. Підвищений вміст нітратів у підземних водах водоносного горизонту в алювіальних відкладах спостерігається поблизу тваринницьких господарств (с. Загайці), посівних площ, городів (сіл Загайці, Застав'я).

Найбільше забруднюють поверхневі і підземні води підприємства житлово-комунального господарства, про що свідчать окремі перевищення гідрохімічних показників по БСК₅, ХСК та нітрогену амонійному. Основними антропогенними забруднювачами поверхневих і підземних вод металами є промислові, господарсько-побутові стічні води, поверхневий стік з урбанізованих територій і сільськогосподарських угідь.

Розроблення імітаційної математичної моделі гідрохімічного режиму поверхневих вод лівих приток Дністра – річок Верещиця та Коропець (гідрохімічний режим поверхневих вод – це природно історичний процес зміни стану та властивостей вод у часі і в межах визначеного простору, який протікає під впливом сукупності взаємодіючих певних природних та штучних чинників, що постійно змінюються) здійснюємо шляхом безпосередньої побудови камерної моделі на основі просторового осереднення процесів і складання балансових рівнянь. Унаслідок побудови такої моделі з достатньою для практики точністю можна математично описувати процес поширення і трансформації речовин у просторі й часі, причому в просторі – дискретно, а в часі – безперервно (Лаврик, 2002).

Для визначення динаміки концентрації солей в озері, якщо початкова концентрація солей в озері була c_0 , а рівень води в ньому не змінюється ($q_1 = q_2$), скористаємося формулою:

$$c_{\text{оз}}^*(t) = k + (1 - k) \exp\left(-\left(\frac{1 + \alpha^{ij} \tau_0}{\tau_0}\right)t\right),$$

де $c_{\text{оз}}^* = \frac{c_{\text{оз}}}{c_0}$, $k = \frac{c_{\gamma}^*}{c_0}$ – безрозмірні (зведені) величини, що визначають концентрацію солей у ставку через початкову концентрацію c_0 ; k – коефіцієнт розбавлення або змішування; α^{ij} – стала швидкості седиментації; t – час у добах.

Час повного оновлення води в озері τ_0 , що характеризує водообмін за умови неперемішування, визначали за формулою:

$$\tau_0 = \frac{W_0}{q^0 + q_{\phi} + q_{\text{оп}} - q_{\text{вип}}},$$

де W_0 – об'єм води в ставку в початковий момент часу $t = t_0$; q^0 – потік (витрата) води з річки у ставок; q_{ϕ} – фільтраційна витрата підземних вод; $q_{\text{оп}}$ – кількість (потік) опадів, що випадають на водне дзеркало ставка; $q_{\text{вип}}$ – величина (потік) випаровування із поверхні ставка.

Через нестачу інформації вплив хімічного, біологічного або радіоактивного розпаду не враховували, а сталу швидкості седиментації α^{ij} визначали ітеративно в процесі моделювання, узгоджуючи значення модельних та фактичних концентрацій.

Для оцінки змін гідрохімічного режиму було використано результати визначень концентрацій біогенних речовин та сульфат- і хлорид-іонів та сформовано математичні моделі для різних сезонів (рис. 4, 5).

За даними математичних моделей можна стверджувати, що вміст біогенних речовин у ставку м. Великий Любін збільшується упродовж літньо-осіннього періоду, причому істотно підвищується вміст нітрат-іонів у серпні–листопаді, вміст фосфат-, хлорид-, сульфат-іонів залишається відносно стабільним із тенденцією до підвищення вмісту сульфат-іонів у червні та фосфат-іонів у листопаді. Для ставка м. Підгайці характерне підвищення вмісту нітрит-, нітрат- та фосфат-іонів у серпні–вересні, а вміст хлорид- та сульфат-іонів збільшується в серпні–листопаді. Такий розподіл вмісту вищезазначених речовин зумовлений специфікою господарської діяльності в межах цієї території, а саме: наявністю пасовищ (відходи тваринництва) та городніх господарств (використання мінеральних та органічних добрив),

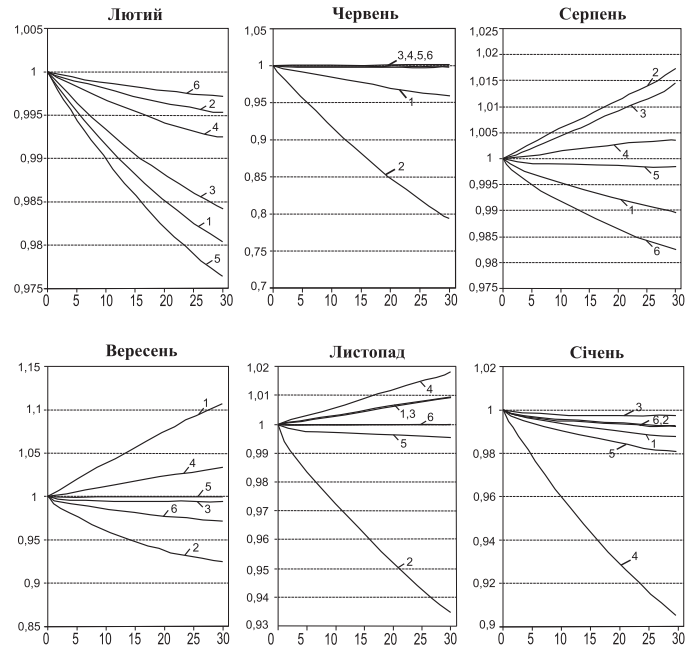


Рис. 4. Математичні моделі гідрохімічного режиму вод Великолюбінського ставка для різних сезонів (зміна зведеної концентрації (вісь Y) біогенних речовин та Cl^- і SO_4^{2-} -іонів з часом (вісь X; доби):
 1 – NH_4^+ ; 2 – NO_2^- ; 3 – NO_3^- ; 4 – PO_4^{3-} ; 5 – Cl^- ; 6 – SO_4^{2-} .

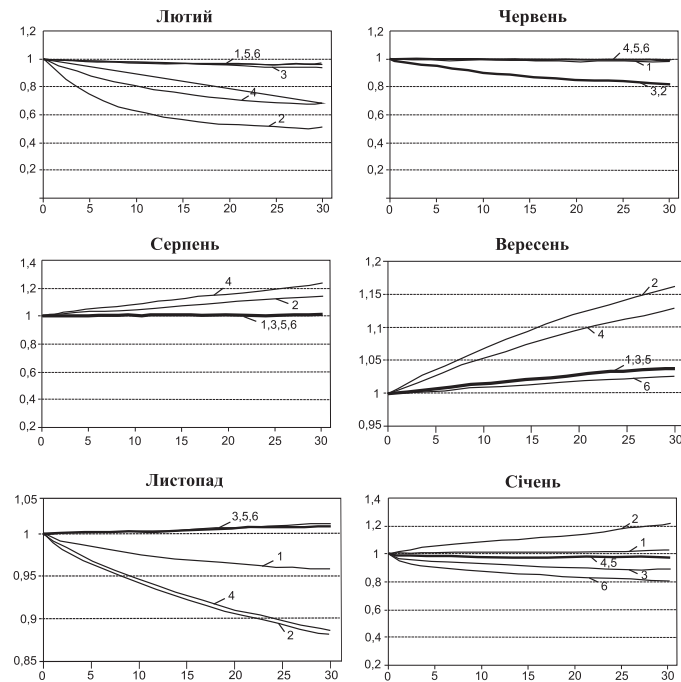


Рис. 5. Математичні моделі гідрохімічного режиму вод Підгаєцького ставка для різних сезонів (зміна зведеної концентрації (вісь Y) біогенних речовин та Cl^- і SO_4^{2-} -іонів з часом (вісь X; доби):
 1 – NH_4^+ ; 2 – NO_2^- ; 3 – NO_3^- ; 4 – PO_4^{3-} ; 5 – Cl^- ; 6 – SO_4^{2-} .

із вирощуванням риби у ставках. Значні кількості нітрит-, нітрат- та фосфат-іонів надходять унаслідок поверхневого змиву з прилеглих територій під час інтенсивних опадів у літні та осінні місяці.

Висновки. Математичні моделі вмісту біогенних речовин та сульфат- і хлорид-іонів свідчать про те, що в ставках відбувається часткове очищення вод від забрудників, чому сприяють процеси, які відбуваються в них (сидиментаційні, процеси сорбції–адсорбції, осадження, розчинення). Такі системи повинні перебувати під постійним контролем, оскільки значне збільшення вмісту, наприклад, біогенних речовин може призвести до інтенсивного розмноження водних організмів, і як наслідок – пришвидшується евтрофікація водойм.

Створення математичних моделей гідрохімічного режиму поверхневих вод дозволяє прогнозувати зміни стану та властивостей вод у часі і в межах конкретних водойм та вчасно вживати заходи для запобігання погіршення екологічного стану поверхневих, а отже, і підземних вод. З метою оптимізації стану екосистем малих річок рекомендується ширше використовувати методи математичного моделювання.

Вишневський В. І. Про водогосподарський напрям у гідрології // Наук. пр. укр. наук.-дослід. гідрометеорол. ін-ту. – 2001. – Вип. 249. – С. 121–137.

Горєв Л. М., Пелешенко В. І., Хільчевський В. К. Гідрохімія України. – К. : Вища шк., 1995. – 287 с.

Лаврик В. І. Методи математичного моделювання в екології : навч. посіб. – К. : КМ Академія, 2002. – С. 107–109.

Environmental Monitoring / F. R. Burden, D. Donnett, Th. Godish and I. McKevvie. – Mc Graw-Hill, 2004. – P. 1 : Water. – 4.10 : Eutrophication. – P. 91.

Manahan S. E. “Frontmatter”; *Fundamentals of Environmental Chemistry.* – Boca Raton : CRC Press LLC, 2001. – Ch. 12 : Water pollution. – 12.7 : Algal nutrients and eutrophications. – P. 405–406.

Стаття надійшла
06.05.11

Ihor DUDOK, Olha NIKOLENKO

**THE MATHEMATICAL MODELLING
OF HYDROCHEMICAL REGIME OF SURFACE WATERS
OF THE VERESHCHYTSYA AND KOROPETS RIVERS
(BASIN OF THE RIVER DNIESTER)**

The simulation mathematical models of hydrochemical regime of the ponds of Velykyi Lubin (the basin of the River Vereshchytsya) and Pidhaitsi (the basin of the River Koropets) were constructed for identification of opportunities for usage of such models in the practice of water resources quality management in small rivers.

The expeditionary method was used for the study of the ecological state of the basins of the rivers Vereshchytsya and Koropets. All information considering the natural conditions, the contents of nitrogen compounds in water (which were estimated on-site) was gathered during the visits to the research facilities. Analyses of macro- and mesocomponent composition of the natural water basins were accomplished. The processing of information was executed using the mathematical modelling of the hydrochemical regime of

the surface water. The computational models for studying changes in the concentration of nutrients, chloride and sulphate ions in the examined objects and forecasting of their ecological condition were created. Development of mathematical simulation models of the hydrochemical regime of the ponds of Velykyi Lubin and Pidhaytsi was carried out through direct construction of a chamber model based on the spatial averaging of processes and composed of balance equations. The results of estimation of sulphate and chloride-ions concentrations were used for the evaluation of hydrochemical regime alterations. As a result, the mathematical models for different seasons were formed.

According to our model increase in the content of biogenic substances in the pond of the town of Velykyi Lyubin takes place during the summer and autumn period, and, to be more specific, the content of nitrate-ions in the period from August till November increases significantly, the content of phosphate-, chloride-, sulfate-ions remains relatively stable with the upward tendency for content of sulphate-ions in June and the content of phosphate-ions in November. The pond in the town of Pidhaytsi is characterized by the increased content of nitrite-, nitrate- and phosphate-ions in the period from August till September, and chloride- and sulphate-ions from August till November. Such distribution is caused by the specific character of economic activity within a certain territory, viz. availability of pastures (livestock waste) and farms (the use of mineral and organic fertilizers), the growth of fish in ponds. Substantial amounts of nitrite-, nitrate- and phosphate-ions are brought by run-off from the adjacent territories during intense precipitation in summer and autumn months.

The mathematical models of biogenic substances, chloride- and sulphate-ions contents variations indicate that the partial purification of pond waters from pollutants takes place. The processes going on in these geochemical systems (a sedimentation, a sorption, an adsorption etc.) contribute to the clearance. Such systems should be placed under permanent control because a substantial increase of the contents of biogenic substances, for instance, can provoke an intensive breeding of aquatic organisms and, consequently, the acceleration of the eutrophication of water bodies.

Elaboration of mathematical models of the hydrochemical regime of surface waters enables us to forecast the changes in the condition and properties of waters in time and within some specific water reservoirs as well as to take steps to prevent deterioration of the environmental condition of surface waters, and, thus, underground waters.

To optimize the condition of water eco-systems it is recommended to use the methods of mathematical modelling on a wider basis, as they improve reliability of determination of both the very fact of contamination, its scope and origin. The results of mathematical modelling enable us to assess the advantages and disadvantages of each of the alternative solutions relating to protection of water resources within the framework of implementation of environmental programs relating to ensuring the reproducible development, introduction of programs and projects of local, regional and national importance.