

УДК 556.114

Соловей Т., Юзвяк К., Грабко Л.

Застосування геохімічного моделювання для аналізу змін хімічного складу вод в карстовому ландшафті (на прикладі гіпсового карсту в долині Чорного Потoku – Прут-Дністровське межиріччя)

Вступ. У географічних науках досить обмежено використовуються дослідницькі методики, пов'язані з гідрогеохімією. У даному опрацюванні представлені практичні засади застосування геохімічного моделювання, які стосуються створення геохімічних моделей середовища і його змін. В останніх роках геохімічне моделювання широко застосовується для досліджень хімічного складу підземних вод та чинників і процесів, які його моделюють. Геохімічні моделі допомагають зрозуміти гідрогеохімічні процеси, які проходять в середовищі. Вони також ефективні для аналізу чутливості геосистем до антропогенних змін і можуть бути елементом прогнозування для оцінки ризику забруднення середовища. Цінністю такого засобу є можливість інтерпретації походження хімічного складу вод, прогнозування його змін і тим самим їх якості.

Геохімічні моделі можна поділити на три головні групи [2]:

- *моделі розчинення мінералів і форм субстанцій у воді* – не включають дані про часову і просторову мінливість процесів, описують виключно ефект взаємодії середовищ вода-порода-газ у певному пункті гідрогеологічного простору;
- *моделі ходу реакцій* – за їх допомогою описують послідовні ефекти змін у гідрогеологічній системі (просторова мінливість) в результаті надходження одиниці маси чи енергії;
- *моделі реактивного транспорту* – охоплюють дані про часово-просторову мінливість змін хімічних реакцій у системі.

Метою дослідження є застосування геохімічного моделювання для кількісного і якісного опису змін хімічного складу вод Чорного Потoku в міру його врізання в гіпсовий масив і впливу на дану породу (утворення протічних печер). Для реалізації завдань було проаналізовано розподіл мольового вмісту визначених елементів, розчинених у воді, між їх головними формами і оцінено розчинну здатність порід у вадичній зоні. В якості показника здатності вод до розчинення порід прийнято показник насичення вод щодо мінеральних фаз (SI).

Об'єкт дослідження. В якості полігону дослідження вибрано долину р. Чорний Потік – правого допливу Дністра, розташовану в межах буковинської частини Прут-Дністровського межиріччя в його привододільній частині. Річка Чорний Потік є допливом 2 порядку, довжиною 14 км, з площею водозбору – 48 км². Величина модуля середнього річного стоку в межах басейну складає близько 3 л/с км².

Дана територія репрезентативна з огляду на розвиток активних карстових процесів, які інтенсифікуються під впливом поверхневих вод, що проникають вглиб карстового масиву через тріщинно-карстові порожнини, понори та інші форми [1]. Антропогенний чинник тут значно модифікує карстові процеси.

Чорний Потік поступово розтинає четвертинні відклади кори вивітрювання, неогенові (баденські) гіпси та карбонатні відклади крейди. Долина річки

закладена над розломом, західне крило якої опущене на 10-15 м відносно східного. Тектонічно, східне крило долини є грабенем майже з вертикальними стінками. В західному крилі на поверхні території поширений слабо водопроникний пласт глин, в межах якого не виявлено карстових форм [4].

У східному крилі, паралельно до річкової долини, поширені понори, криниці, поєднані з печерами, найдовша з них – «Чорнопотоцька» має довжину більшу 1 км. Всі печери тут постійно або періодично обводнені.

Методика дослідження. Систематичні геохімічні дослідження в районі Чорного Потоку розпочалися в жовтні 2006 р. (Соловей, 2007; Соловей, Юзвяк, 2007) [4, 5]. З метою розробки геохімічних моделей і їх верифікації впродовж 2006-2007 років виконано сім апробувань підземних і поверхневих вод у 8 пунктах (рис. 1). Під час польових і лабораторних досліджень визначено

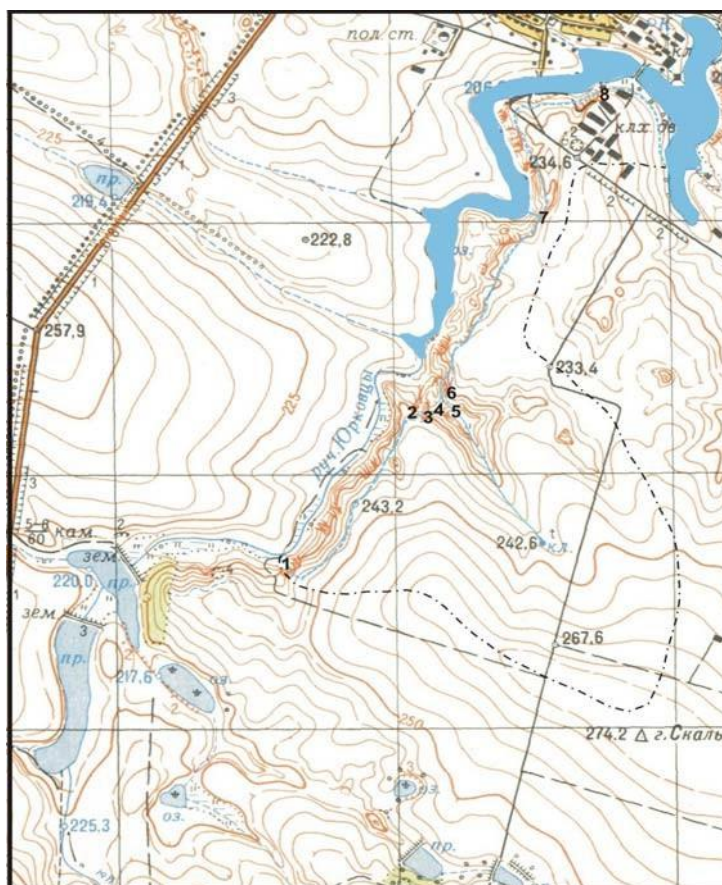


Рис.1. Локалізація пунктів дослідження у долині Чорного Потоку.

концентрації наступних іонів: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SiO_2 та групи 20 інших мікроелементів. Безпосередньо в польових умовах вимірювалася температура води, об'єм і швидкість течії річки, величина рН, окисно-відновлюваний потенціал (Eh), електролітична провідність (ЕПВ) і вміст розчиненого у воді кисню і вуглекислого газу.

Гідрогеохімічні розрахунки виконані за допомогою програми PHREEQCI ver. 2.139 (Parkhurst D. L.; Appelo C. A. J., 1999) [3]. Для оцінки стану рівноваги мінеральних і газових фаз у водному розчині визначено показник насичення щодо

окреслених фаз (SI).

$$SI = \frac{IAP}{KT},$$

де: IAP – показник активності форм розрахований згідно величини активності субстанцій в розчині; KT – стала швидкості реакції при заданій температурі.

У розчині, де встановлена теоретична рівновага між розчиненням і кристалізацією певного мінералу величина SI=0, у водах ненасичених даним мінералом величина SI від'ємна, у перенасичених розчинах – додатна (Jóźwiak, 2004) [2].

Програма PHREEQCI має наступні розрахункові можливості: 1) концентрацій елементів у кількох довільних окреслених автором одиницях; 2) активності розчинів та кожного окремо елементу; 3) pH, Eh; 4) форм поширення субстанцій; 5) показників насичення; 6) транспорту молекул у стані рівноваги в зворотних і незворотних реакціях; 7) іонного обміну; 8) поверхневого комплексоутворення; 9) моделювання рівноваги газової фази при встановленому об'ємі; 10) моделювання адвекції при одновимірному транспортуванні; 11) розчинення і кристалізації мінералів (випадання в осад); 12) змішування вод; 13) процесів окислення і редукції; 14) ефектів температурних змін; 15) ефектів випаровування (загущення розчину); 16) моделювання явищ дисперсії (дифузії для зон стагнації) у розрахунках одновимірного транспортування; 17) балансування молярного вмісту ізотопів у зворотних моделях; 18) врахування участі органічних субстанцій; 19) моделювання кінетики реакції згідно окреслених автором кількісних співвідношень; 20) моделювання ідеального формування або розкладу, мало- або багатокомпонентного розчину.

Результати досліджень. На даний час на території дослідження проходять зміни структури живлення карстової системи внаслідок антропогенних змін у морфології території. Практично перегороджено потік у пункті входу в карстову систему (пункт 1, рис. 1) – вода в систему надходить періодично через перегородки. Мінімальна витрата води в потоці складає <0.05 л/с і є наслідком інфільтрації поверхневих вод в утворених ставках та її фільтрації до старого корита і далі до карстової системи підземним коритом. На даний час у гіпсовому масиві потік протікає в горизонтальному каналі, який знаходиться на глибині 20-25 м і простягається паралельно до річкового корита. Місцями (пункти дослідження на рис. 1) потік виходить на денну поверхню і приймає сконцентровані допливи. Другою складовою живлення є поверхневі й атмосферні води, які проникають у карстову систему через численні понори. На даний час поверхнєве корито внаслідок поглиблення на всій довжині в районі полігону транспортує практично 100% вод (раніше воно мало другорядне значення). Тільки під час більших витрат певна кількість вод може надходити у підземну систему через старе корито.

В пункті 1 домінують прісні води типу HCO₃-Ca з мінералізацією 665-1055 мг/л. Величина показника SI для гіпсу порівняно низька і складає SI= -1,71, а для карбонатних мінералів: кальцит SI=0.40, доломіт SI=0.38, арагоніт SI=0.24, що вказує на потенціальну можливість випадання в осад даних мінералів уже в момент входу вод у карстовий масив. Це пов'язано між іншим з низькими концентраціями розчиненого у воді вуглекислого газу, який частково споживається в процесі вивітрювання кремнезему. Головні мінерали масиву (гіпс, ангідрид) у зв'язку з високою розчинністю характеризуються значним

недонасиченням на вході у карстову систему.

Вода з пункту 1, протікаючи через печеру «Чорнопотоцьку», знову виходить на поверхню у пункті 2. Тут води характеризуються вищою мінералізацією, в межах 1662-3506 мг/л. Вони практично повністю насичені сульфатом кальцію – концентрації сульфатів вагаються від 700 до 2911 мг/л. Показник насичення вод сульфатними мінералами також зростає і складає для гіпсу $SI = -0,07$. Поширені тут води типу $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$. Значний зріст мінералізації (у 3,2 рази) є ефектом агресивної дії води на породи.

Пункт 4 – вихід потоку з печери «Святої Тройці». На даний час вхід потоку у цю печеру (пункт 3) перегороджений, тому у зимовий період води, які витікають з печери характеризуються фізико-хімічним складом типовим для вод, які знаходяться в карстовому масиві. Влітку певну участь у водах, які витікають з печери, мають поверхневі води зі штучного озера (на них припадає за результатами моделювання близько 43%). Хімічний склад вод у даний час характеризується $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$ типом і мінералізацією 1778-3398 мг/л.

Далі настає істотна зміна хімічних властивостей вод – після змішування вод потоку з водами бічного допливу (пункт 6). Води цього допливу (пункт 5) типу $HCO_3^- - Ca^{2+}$ характеризуються значно більшою здатністю до розчинення всіх мінералів даного масиву (для гіпсу $SI = -1,79$). Базуючись на даних моделювання, можна ствердити, що об'ємна участь бічного допливу після поєднання двох потоків складає 15% (травень 2007 р.). Після змішування, води Чорного Потоку змінюють свій тип на $SO_4^{2-}-HCO_3^- - Ca^{2+}$ і потрапляють у печеру «Незабудка».

У пункті 7 проходить відтік води з озера вглиб масиву через понор. Води в озері мають тип $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$ і мінералізацію 1791-3695 мг/л, при концентраціях сульфатів 825-3239 мг/л. Надходження озерної води у карстовий масив істотно не змінює величину хімічної денудатії порід. Однак, за час протікання вод від пункту 6 до 7 (відстань біля 500 м) змінюється тип вод (з $SO_4^{2-}-HCO_3^- - Ca^{2+}$ на $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$). Води надалі мають невелику здатність до агресивної дії на сульфатні мінерали та незначно перенасичені кальцитом, доломітом і арагонітом.

Пункт 8 розміщений у зоні витоку Чорного Потоку з підземного каналу до озера (зона дренажу карстової системи). Тут поширені води типу $SO_4^{2-}-Ca^{2+}$ при мінералізації на рівні 1525-2585 мг/л.

Істотна роль у водній міграції належить формі поширення даного елементу у підземних водах. Для вод Чорного Потоку також інтерпретації підлягали форми, в яких поширені досліджувані елементи. В зоні живлення на вході в карстову систему (пункт 1) домінуючими формами, розчинених у воді субстанцій, є прості іонні форми, які складають 90% всіх форм. Вдоль напрямку руху вод у карстовій системі спостерігаються наступні тенденції:

- зменшення участі простих іонних форм;
- виразне (9-10-кратне) зростання участі нездисоційованих сульфатних форм ($CaSO_4$, $MgSO_4$), що пов'язано зі збільшенням вмісту лужноземельних металів і змінами умов pH-Eh у карстовій системі. Зростання пропорційне до часу перебування вод у карстовій системі;
- домінування кислих карбонатів $(Ca,Mg)HCO_3^+$, над двокарбонатними формами $CaCO_3$ – лімітуючим чинником є низький pH. Поширення кислих карбонатів корелює з умовами обмеження надходження атмосферних вод в карстову систему;
- зменшення ролі іонів HCO_3^- на користь CO_2 (зростання концентрації CO_2

зумовлене процесами редукції сульфатів і розкладу органічної матерії).

Висновки. Головним показником активності карстових процесів є величина хімічної денудації. З огляду на приріст мінералізації у зоні дренажу (пункт 8) можна стверджувати, що Чорний Потік виносить значну кількість розчинених мінеральних субстанцій, головним чином, сульфатів. На базі цих даних приблизно оцінена величина іонного стоку мінеральних субстанцій – 571,55 м³/рік.

На досліджуваній території активний карст приурочений до річкової долини. Поверхневі і підземні води характеризуються мінливою, залежною від умов кругообігу, агресивністю. Результати моделювання свідчать про те, що хімічний склад вод на території басейну Чорного Потоку, визначається реакціями, які окреслюють гіпсову рівновагу у відкритій і неглибокій гідрогеологічній системі. На вході у карстову систему води характеризуються високою здатністю до розчинення порід. Вздовж дороги кругообігу настає стрибкоподібна (особливо на першому відрізку) зміна хімічного складу води. Аналізуючи зміни показника насичення, видно, що води, які довший час перебували у карстовому масиві, характеризуються невеликими можливостями до хімічної денудації. Зміни показників SI на подальшій дорозі руху підземного потоку, пов'язані виключно з допливом вод з-поза карстового масиву.

Найінтенсивніші процеси хімічної денудації відбуваються у приповерхневій зоні (у місцях розвитку відкритого карсту) та в контактних частинах гіпсів з іншими відкладами.

1. Андрейчук В.Н. Карст как средообразующий фактор. – Сосновец-Симферополь: ZPW PLIK, Polska, 2007. – 137 с. 2. Józwiak K. Zastosowanie modelowania hydrogeochemicznego do oceny przekształceń składu chemicznego wód podziemnych wybranych, odkrytych zbiorników czwartorzędowych. Rozprawa doktorska. Arch. WG UW. – Warszawa. – 2004. – S. 143. 3. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. User's Guide to Phreeqc (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculation. U.S. Department of the Interior. – 1999. – Рр. 326. 4. Соловей Т.В. Гіпсовий карст та іонний стік у долині Чорного Потоку (Прут-Дністровське межиріччя) // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Зб. наук. пр. – К.: ВГЛ "Обрії", 2007. – Том 13. – С. 123-132. 5. Соловей Т.В., Юзвяк К. Хімічний склад підземних вод гранулярних і карстових колекторів (на прикладі річкових долин Лашіци і Чорного Потоку) // Річкові долини: природа – ландшафти – людина: Зб. наук. пр. – Чернівці-Сосновець: Рута, 2007. – С. 229-237.

Geochemical modelling was used as a tool to determine quantitative and qualitative chemical changes of Czarny Potok waters. The aim of the studies was to determine the modification of chemical composition of surface- and ground waters of the Czarny Potok following its erosion and other influence (creation of flow caves) of the gypsum rocks. Distribution concentrations of moles research elements in the ground water among main species was analyzed and ability of dissolution of rocks in the vadose zone was estimated/valued. Also was estimated size of load of dissolved mineral substance.