

УДК 551.495:543.3:628.191

Роман ПАНЬКІВ<sup>1</sup>, Володимир КОЛОДІЙ<sup>1</sup>, Юзеф ХОВАНЕЦЬ<sup>2</sup>,  
Орися МАЙКУТ<sup>1</sup>, Ірина САХНЮК<sup>1</sup>, Марія КОСТЬ<sup>1</sup>, Роман КОЗАК<sup>1</sup>,  
Ігор БЕРЕЗОВСЬКИЙ<sup>1</sup>, Олена ПАЛЬЧИКОВА<sup>1</sup>

**ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ҐРУНТОВИХ ВОД ЯВОРІВЩИНИ  
(ПІВДЕННО-ЗАХІДНА ЧАСТИНА ВОЛИНО-ПОДІЛЬСЬКОЇ ПЛИТИ)**

<sup>1</sup>Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

<sup>2</sup>Державний геологічний інститут, Карпатський відділ, Краків, Польща,  
e-mail: jozef.chowaniec@pgi.gov.pl

Упродовж семи сезонів (2005–2008 рр.) у 70 зразках криничних вод Яворівщини було визначено макро- і мікросклад (зокрема  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , Si, Fe, F<sup>-</sup>), розчинений кисень, перманганатну окиснюваність, хімічну потребу в кисні та феноли. Води 90 % криниць суттєво забруднені компонентами, вмісти яких у кілька разів перевищують гранично допустиму концентрацію для питних вод, тому ці води непридатні для пиття. Найбільше води забруднені калієм (6 криниць), нітратами (6 криниць) і розчиненими органічними речовинами (6 криниць).

*Ключові слова:* гідрогеохімія, ґрунтові води, макросклад, забруднення.

**Вступ.** Соціально-еколого-економічні стратегії переходу України до сталоного розвитку визначаються пакетом офіційних документів, виданих у 1998–2004 рр. Виділено ряд пріоритетів, серед яких є поліпшення екологічного стану річок України та якості питної води (Білявський, Бутченко, 2004).

Автори кілька років вивчали гідрогеохімічні особливості малих транскордонних річок Яворівського району Львівської області. Результати цих робіт опубліковано в працях (Оцінка..., 2008; Гідрохімічна..., 2009). Одночасно були досліджені ґрунтові води із найближчих до водотоків колодязів.

*Мета роботи* – встановити гідрогеохімічні особливості ґрунтових вод та вивчити їхній взаємозв'язок з водами поверхневих водотоків. Дослідження проводяться в рамках бюджетної теми Інституту – Б-3/07 “Вплив діяльності гірничо-видобувних підприємств на стан навколишнього середовища прикордонних територій України і Польщі”. Перші польові роботи (осінь 2005 р. і весна-осінь 2006 р.) були проведені зі співробітниками Карпатського відділу Державного геологічного інституту (Польща).

**Результати дослідження.** Упродовж семи сезонів (осінь 2005 р. – осінь 2008 р.) було відібрано і досліджено 70 проб криничних вод з десяти насе-

лених пунктів: у басейні р. Шкло – с-ща Шкло і Краковець, м. Яворів, села Терновиця і Руда Краковецька; басейні р. Завадівка – присілок Калитяки, села Завадів і Грушів; басейні р. Гребелька – села Салаші і Вороблячин (рис. 1). Хімічні аналізи природних вод проведено в атестованій лабораторії спектральних і хімічних методів аналізу Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України (свідоцтво про атестацію № РЛ 1154/08 від 21.03.08 р.), згідно з ДСТУ або ГОСТами.

*Характеристика криниць.* Вони неглибокі – 1,7–5,2 м, у середньому 3,6 м; середня товщина шару води – 1,9 м. Середня температура – 12,3 °С. Відстань криниць до відповідних річок коливалася в межах 100–300 м (табл. 1).

Розглянемо хімічний склад криничних вод (представлений усередненими формулами Курлова) і їхні гідрохімічні особливості порівняно з водами сусідніх річок. Розподіл мінералізації, натрію, калію, нітратів у ґрунтових водах наведено на рис. 2–5.

**С е л и щ е Ш к л о.** Мінералізація криничної води досить витримана – 0,36–0,60 г/дм<sup>3</sup>, причому у весняні сезони вона вища, ніж в осінні. Значення рН коливаються в межах 6,8–7,32, вони дещо вищі в осінні сезони. Хімічний склад води сталий, що показано на йонних ранжируваних рядах (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (35–56) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (14–38) >  $\text{Cl}^-$  (8–20) >  $\text{NO}_3^-$  (2–51);

катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (64–70) >  $\text{Na}^+$  (18–25) >  $\text{Mg}^{2+}$  (3–9) >  $\text{K}^+$  (3–6).

Середній хімічний склад води можна представити формулою Курлова:

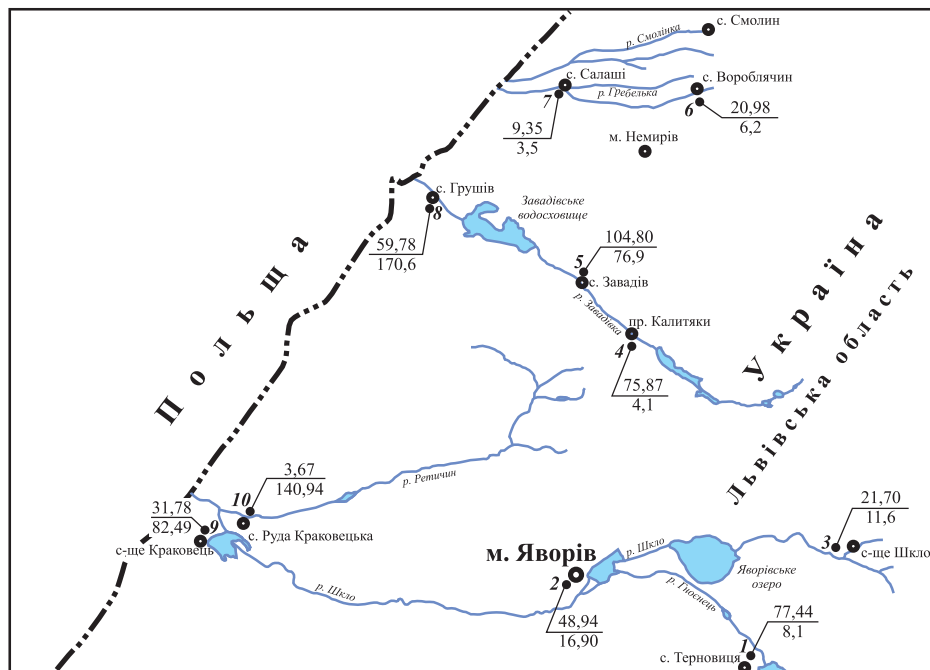
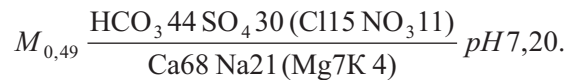


Рис. 1. Схема розташування пунктів випробування криничних вод у 2005–2008 рр. (Яворівський р-н, Львівська обл.):

- – пункт випробування. Поблизу кожного пункту наведено середні вмісти за всі сезони досліджень (мг/дм<sup>3</sup>): у чисельнику – нітратів, у знаменнику – калію.

Т а б л и ц я 1. Характеристика пунктів випробовування ґрунтових вод у криницях Яворівського району Львівської області

№ проби	Місцезнаходження криниці	Широта, довгота	Глибина, м		Товщина шару води	Температура води, °С (місяць, рік)					
			криниці	дзеркала*		06.06	09.06	06.07	10.07	06.08	10.08
5	с-ще Шкло, вул. Козача, 14, басейн р. Шкло	49°57'24,4" 023°31'29,0"	1,70	0,78	0,92	12,50	16,40	16,50	13,00	15,50	14,00
3	м. Яворів, вул. Загороди, 20, басейн р. Шкло	49°56'24,6" 023°23'43,6"	3,12	1,52	1,60	10,00	13,10	12,80	13,00	12,50	13,00
17	с-ще Краковець, вул. Шептицького, 4а, басейн р. Шкло	49°57'55,5" 023°10'39,3"	4,42	1,27	3,15	11,00	12,70	13,00	12,00	13,00	13,00
1	с. Терновиця, басейн р. Гноєнець	49°54'40,4" 023°29'06,7"	3,40	1,60	1,80	9,20	13,00	19,00	11,00	12,00	12,50
19	с. Руда Краковецька, басейн р. Ретичин	49°58'11,7" 023°11'02,3"	2,90	1,18	1,72	8,30	12,60	19,00	11,50	13,00	13,50
7	прісілок Калитяки, басейн р. Завадівка	50°02'09,8" 023°25'27,6"	3,35	1,35	2,00	9,00	13,80	13,00	12,00	18,00	13,00
9	с. Завадів, басейн р. Завадівка	50°03'38,2" 023°23'18,9"	4,00	2,80	1,20	8,00	14,30	9,00	11,00	9,00	12,00
15	с. Грушів, басейн р. Завадівка	50°05'14,1" 023°19'02,3"	4,80	1,35	3,45	9,00	12,70	12,00	11,50	12,50	13,50
13	с. Салаші, басейн р. Гребелька	50°08'06,9" 023°22'34,2"	3,40	1,63	1,77	10,00	13,20	12,00	10,50	11,00	13,50
11	с. Вороблячин, 182, притока р. Гребелька	50°07'48,0" 023°27'03,6"	5,22	3,40	1,82	8,50	11,60	9,00	11,00	н/в**	н/в
	Середнє		3,63	1,69	1,94	9,55	13,34	13,53	11,65	12,94	13,11

\*Глибина дзеркала заміряна 2005 р.; \*\*не визначали.

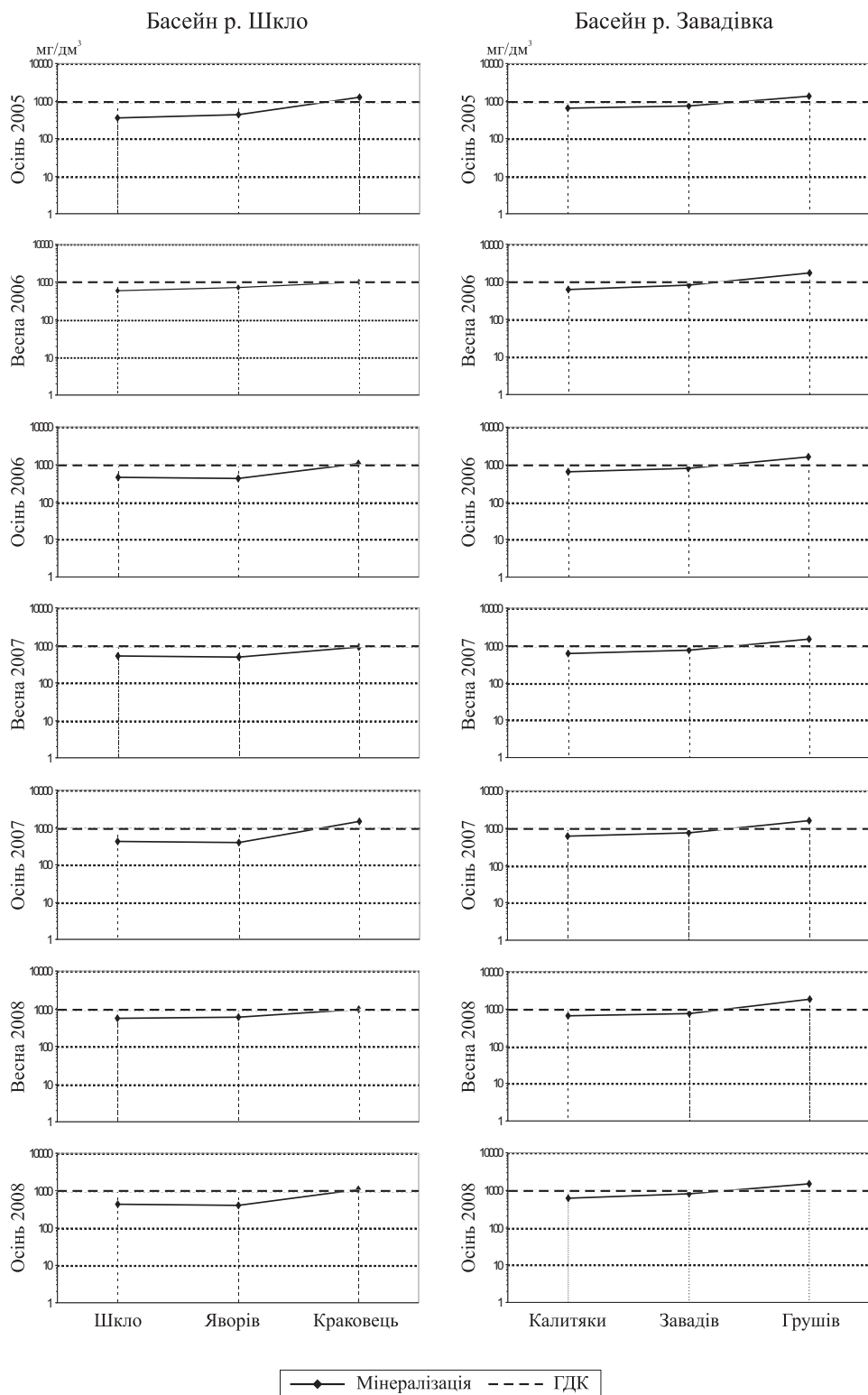


Рис. 2. Розподіл мінералізації в криничних водах протягом семи сезонів

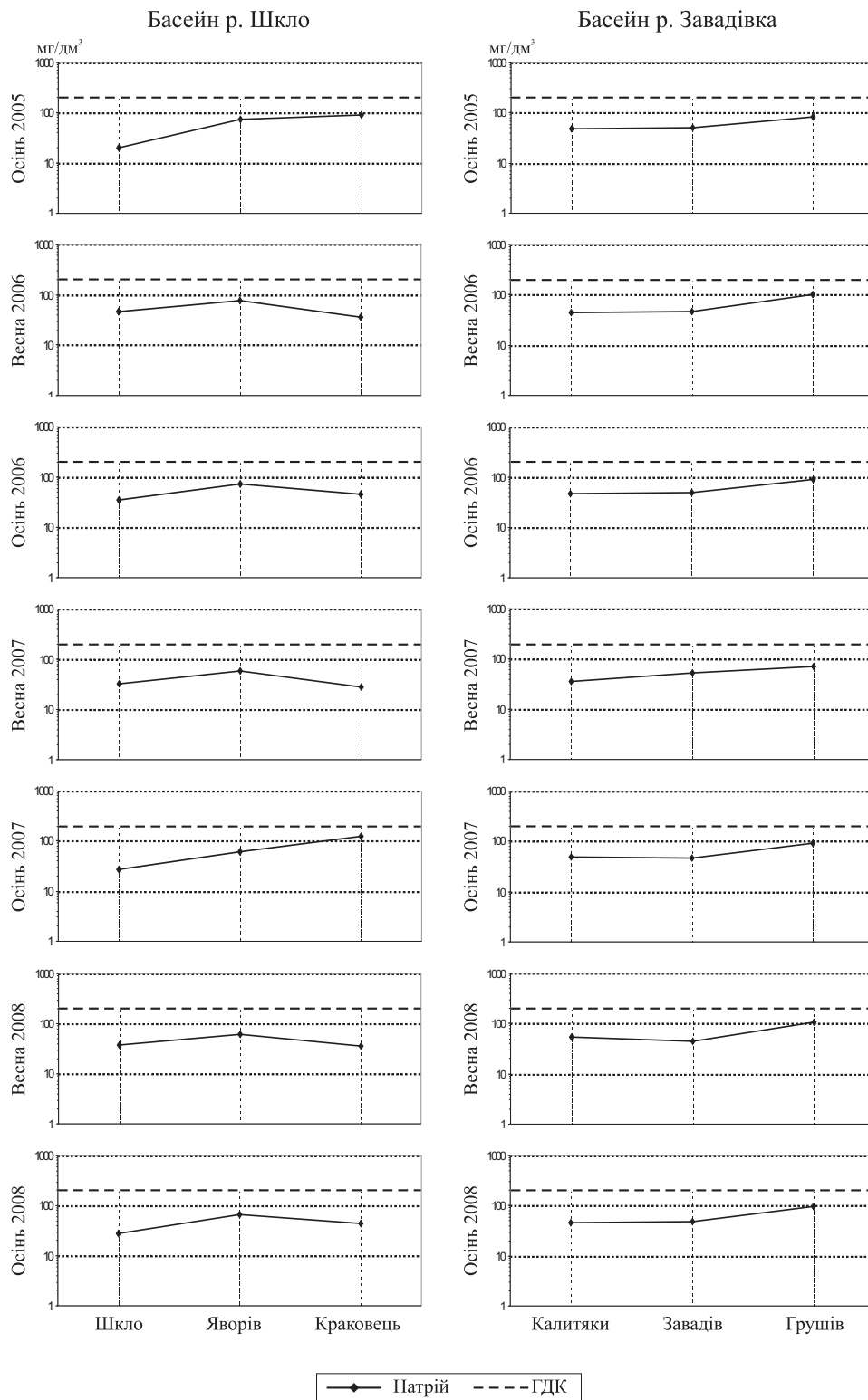


Рис. 3. Розподіл натрію в криничних водах протягом семи сезонів

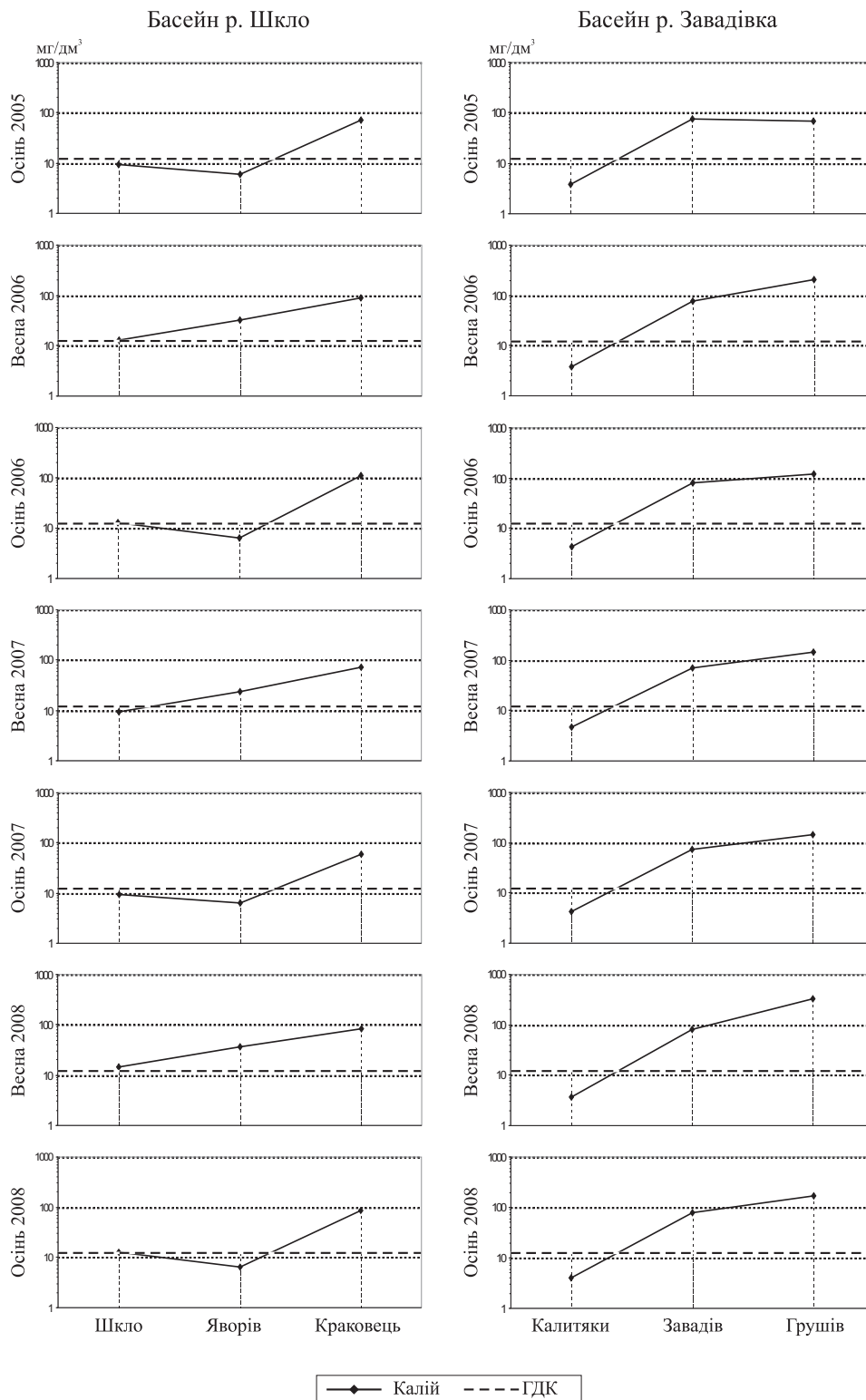


Рис. 4. Розподіл калію в криничних водах протягом семи сезонів

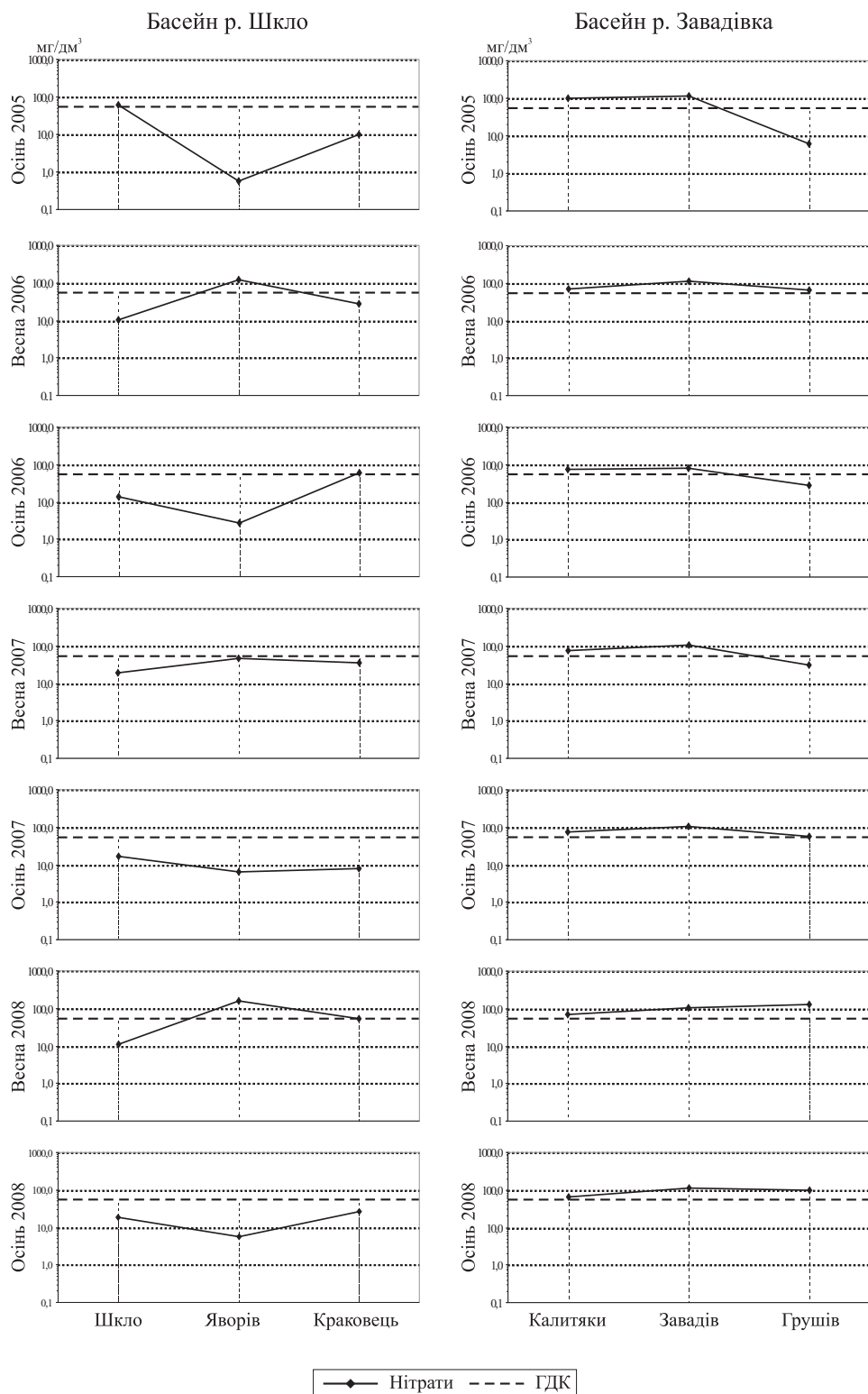


Рис. 5. Розподіл нітратів у криничних водах протягом семи сезонів

Вода середньої твердості, слабколужна, сульфатно-гідрокарбонатна натрієво-кальцієва.

Особливості хімічного складу: значна кількість сульфат-іона; постійна наявність нітрату, який у пробі, відібраній восени 2007 р., є домінуючим аніоном.

Криничні води, порівняно з річковими, більш мінералізовані, що зумовлено збільшеним вмістом  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , які зросли майже симетрично. За аніонним складом вони близькі – сульфатно-гідрокарбонатні (причому аніона  $\text{SO}_4^{2-}$  у ґрунтових водах у 1,5 раза більше), за катіонним – різні: крім основного кальцію, з'явився  $\text{Na}^+$ , здебільшого антропогенного походження.

М і с т о Я в о р і в. Мінералізація криничної води досить стала – від 0,39 до 0,71 г/дм<sup>3</sup>; у весняні сезони вища, ніж в осінні. Значення *pH* коливаються від 7,10 до 7,78 і переважно вищі восени. Хімічний склад води менш сталий, ніж у с-щі Шкло, що показано на йонних рядах (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (42–85) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (6–15) >  $\text{Cl}^-$  (6–16) >  $\text{NO}_3^-$  (<1–34);  
катіони –  $\text{Na}^+$  (35–61) >  $\text{Ca}^{2+}$  (28–45) >  $\text{Mg}^{2+}$  (3–11) >  $\text{K}^+$  (3–13).

Середній хімічний склад криничної води:

$$M_{0,57} \frac{\text{HCO}_3 \ 70 (\text{NO}_3 \ 11 \ \text{Cl} \ 10 \ \text{SO}_4 \ 9)}{\text{Na} \ 50 \ \text{Ca} \ 36 (\text{Mg} \ 7 \ \text{K} \ 7)} \text{pH} \ 7,36.$$

Вода м'яка, слабколужна, гідрокарбонатна кальцієво-натрієва.

Особливості хімічного складу криничної води: чітка залежність мінералізації і хімічного складу від пори року. Середній хімічний склад проб, відібраних протягом чотирьох осінніх сезонів і трьох весняних, такий (%-екв./дм<sup>3</sup>):

$$\text{осінь} \quad M_{0,42} \frac{\text{HCO}_3 \ 83 (\text{SO}_4 \ 8 \ \text{Cl} \ 7 \ \text{NO}_3 \ 1)}{\text{Na} \ 59 \ \text{Ca} \ 31 (\text{Mg} \ 6 \ \text{K} \ 4)} \text{pH} \ 7,48;$$

$$\text{весна} \quad M_{0,60} \frac{\text{HCO}_3 \ 52 \ \text{NO}_3 \ 23 (\text{Cl} \ 14 \ \text{SO}_4 \ 11)}{\text{Ca} \ 45 \ \text{Na} \ 36 (\text{K} \ 11 \ \text{Mg} \ 7)} \text{pH} \ 7,20.$$

Порівняно з осінніми, у весняних пробах спостерігається збільшення мінералізації і вмістів нітратів, кальцію, калію і хлориду. Це дозволяє висновити, що зростання вмістів перших трьох компонентів спричинене внесенням у ґрунт у весняні періоди добре розчинених нітратних мінералів – кальцієвих і калієвих селітр.

Кринична вода менш мінералізована, ніж річкова, що аномально: у всіх інших випадках – навпаки. Аніонний склад різний: у річковій воді – гідрокарбонатно-сульфатний, криничній – гідрокарбонатний. Катіонний склад також неоднаковий: у річковій – кальцієвий, криничній – кальцієво-натрієвий, тобто, антропогенний натрій стає домінуючим (це єдиний випадок з 10 криниць).

С е л и щ е К р а к о в е ц ь. Мінералізація криничної води досить висока і непостійна – у межах 0,91–1,46 г/дм<sup>3</sup>. В осінні періоди вона більша, ніж у весняні. Значення *pH* змінюються у вузькому діапазоні – 7,09–7,58. Діапазон коливань відносних вмістів іонів показано на ранжированих рядах (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (50–67) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (18–33) >  $\text{Cl}^-$  (9–17) >  $\text{NO}_3^-$  (1–7);  
катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (48–57) >  $\text{Mg}^{2+}$  (16–21) >  $\text{Na}^+$  (11–26) >  $\text{K}^+$  (8–20).



Середній хімічний склад води можна представити такою формулою Курлова:

$$M_{1,11} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{ SO}_4 24 (\text{Cl} 12 \text{ NO}_3 4)}{\text{Ca} 51 (\text{Mg} 18 \text{ Na} 16 \text{ K} 15)} pH 7,24.$$

Отже, вода слабкосолонна, тверда, слабколужна, сульфатно-гідрокарбонатна кальцієва. Особливості хімічного складу: суттєва кількість іонів нітрату і калію, які часто перевищують за вмістом іони натрію.

Кринична вода більш мінералізована, ніж річкова. Аніонний склад близький – сульфатно-гідрокарбонатний, причому в криничній воді майже удвічі більше  $\text{HCO}_3^-$ ; серед катіонів домінує кальцій.

С е л о Т е р н о в и ц я. Мінералізація криничної води невисока – від 0,47 до 0,74 г/дм<sup>3</sup>, проте у весняні періоди вона нижча, ніж в осінні. Значення *pH* води також восени дещо вищі, ніж весною, і змінюються в межах 6,93–7,68. Діапазон змін відносних вмістів іонів відображено в ранжируваних рядах (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (35–65) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (23–34) >  $\text{NO}_3^-$  (1–28) >  $\text{Cl}^-$  (7–11);

катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (69–72) >  $\text{Mg}^{2+}$  (18–22) >  $\text{Na}^+$  (5–7) >  $\text{K}^+$  (1–5).

Середній хімічний склад води:

$$M_{0,56} \frac{\text{HCO}_3 47 \text{ SO}_4 27 (\text{NO}_3 16 \text{ Cl} 10)}{\text{Ca} 70 \text{ Mg} 21 (\text{Na} 6 \text{ K} 3)} pH 7,31.$$

Вода прісна, середньої твердості, слабколужна, сульфатно-гідрокарбонатна магнієво-кальцієва. Особливості хімічного складу: у катіонному складі у всіх пробах магнію втричі більше, ніж натрію; постійно присутні нітрати, вмісти яких у весняні періоди вищі, ніж восени.

Кринична вода більш мінералізована (на 0,07 г/дм<sup>3</sup>), ніж річкова, що спричинено більшою домішкою  $\text{NO}_3^-$ . Аніонний і катіонний склади близькі (якщо не враховувати нітрати).

С е л о Р у д а К р а к о в е ц ь к а. Мінералізація криничної води витримана, але дещо підвищена – у межах 0,79–0,81 г/дм<sup>3</sup>. Значення *pH* коливаються від 6,80 до 7,70, від слабкокислого середовища (навесні) до слабколужного (восени). Діапазон коливань відносних вмістів іонів показано в ранжируваних рядах (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (60–69) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (12–21) >  $\text{Cl}^-$  (12–20);

катіони –  $\text{K}^+$  (30–42) >  $\text{Ca}^{2+}$  (31–36) >  $\text{Na}^+$  (19–23) >  $\text{Mg}^{2+}$  (6–13).

Середній хімічний склад води наводимо за формулою Курлова:

$$M_{0,83} \frac{\text{HCO}_3 65 (\text{SO}_4 17 \text{ Cl} 17)}{\text{K} 36 \text{ Ca} 34 \text{ Na} 20 (\text{Mg} 11)} pH 7,10.$$

Вода підвищеної мінералізації, середньої твердості, слабколужна, гідрокарбонатна кальцієво-калієва. Особливості хімічного складу: упродовж 3,5 років усі проби суттєво збагачені калієм, який є домінуючим катіоном та характеризується найбільшим діапазоном коливань вмісту. Відношення  $\text{K} : \text{Na} = 1,7 : 1$ ; в аніонному складі відсутній нітрат-іон; вмісти хлору у весняних пробах дещо вищі, ніж в осінніх.

Кринична вода, порівняно з річковою, більш витримана за мінералізацією і хімічним складом. Вона має більшу мінералізацію на 0,37 г/дм<sup>3</sup>. Якщо порохувати катіонний склад криничної води, вилучивши калій, отримаємо

стандартний катіонний ряд ( $\text{Ca}^{2+} 51 > \text{Na}^+ 30 > \text{Mg}^{2+} 16$ ), близький до складу річкової води (за 2007 р.), тільки натрію більше на 6–8 %-екв. Отже, 2007 р. води ріки і криниці були близькі за хімічним складом і  $pH$ , крім наявності в останніх калію і натрію антропогенного походження. Проте у 2007–2008 рр., у річкових водах суттєво зростає вміст сульфат-іона, який стає домінуючим аніоном.

**П р и с і л о к К а л и т я к и.** Мінералізація криничної води витримана – 0,63 (0,59–0,66) г/дм<sup>3</sup>. Характеристика кислотно-лужного стану змінюється незначно ( $pH$  – від 6,28 до 7,17). Хімічний склад води досить сталий. За величиною відносних вмістів іони можна розташувати в такі ряди (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^- (29-37) > \text{SO}_4^{2-} (26-38) > \text{Cl}^- (19-27) > \text{NO}_3^- (12-19)$ ;  
 катіони –  $\text{Ca}^{2+} (59-69) > \text{Na}^+ (18-36) > \text{Mg}^{2+} (12-14) > \text{K}^+ 1$ .

Середній (за сім сезонів) хімічний склад криничної води можна представити формулою Курлова:

$$M_{0,63} \frac{\text{HCO}_3 33 \text{SO}_4 30 \text{Cl} 23 (\text{NO}_3 14)}{\text{Ca} 62 \text{Na} 25 (\text{Mg} 13 \text{K} 1)} pH 6,69.$$

Отже, вода прісна, середньої твердості, слабкокисла, хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатна натрієво-кальцієва.

Особливості аніонного складу полягають у приблизно рівних кількостях іонів  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  і наявності високої кількості нітратів. У катіонному складі натрій значно домінує над магнієм.

Між криничною і річковою водою виявлено велику різницю за мінералізацією ( $\Delta = 0,46$  г/дм<sup>3</sup>) й аніонним складом: кринична вода суттєво збагачена йонами хлору, натрію, сульфату і нітрату. Склад стає поліаніонним; хлору стало більше, проте послідовність аніонів ( $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ) збереглася. Такою вона є і в річковій воді. Катіонна послідовність  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$  порушена натрієм (антропогенним), який зайняв другу позицію.

Отже, води близькі за хімічним складом, з деякими відмінностями, зумовленими антропогенними привнесеннями  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{NO}_3^-$ .

**С е л о З а в а д і в.** Мінералізація криничної води коливається в межах 0,73–0,80 г/дм<sup>3</sup>, причому весною вона дещо вища, ніж восени. Кислотно-лужний стан характеризується  $pH$  6,70–7,24. Мінливість хімічного складу води в криниці незначна, що видно з ранжируваних рядів іонів (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^- (46-52) > \text{SO}_4^{2-} (12-21) > \text{NO}_3^- (13-20) > \text{Cl}^- (14-16)$ ;  
 катіони –  $\text{Ca}^{2+} (40-45) > \text{Na}^+ (20-23) > \text{K}^+ (18-22) > \text{Mg}^{2+} (13-16)$ .

Середній хімічний склад криничної води в с. Завадів такий:

$$M_{0,77} \frac{\text{HCO}_3 51 (\text{SO}_4 19 \text{NO}_3 17 \text{Cl} 15)}{\text{Ca} 43 \text{Na} 22 \text{K} 21 (\text{Mg} 14)} pH 6,93.$$

Отже, вода середньої твердості, нейтральна, гідрокарбонатна калієво-натрієво-кальцієва. Особливістю хімічного складу є аномально високий вміст нітратів і калію.

Мінералізація криничних вод більша на 0,60 г/дм<sup>3</sup>, ніж річкових. Аніонна послідовність, не враховуючи антропогенний  $\text{NO}_3^-$ , витримана:  $\text{HCO}_3^- 63 > \text{SO}_4^{2-} 26 > \text{Cl}^- 15$ . Катіонний склад (без антропогенних домішок  $\text{K}^+$  – 19 %-екв./дм<sup>3</sup> і  $\text{Na}^+$  – 16 %-екв./дм<sup>3</sup>) буде мати послідовність:  $\text{Ca}^{2+} 66 > \text{Mg}^{2+} 22 > \text{Na}^+ 6 > \text{K}^+ 2$ .

Отже, річкові і криничні води близькі за хімічним складом; вони мають однакові послідовності аніонів ( $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ ) і катіонів ( $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ), які в криницях “спотворені” антропогенними забрудненнями  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ , причому  $\text{Cl}^-$  і  $\text{Na}^+$  зростають синхронно. Отже, води мають спільне джерело формування.

Село Грушів. Мінералізація криничної води підвищена, коливається в межах 1,33–1,80 г/дм<sup>3</sup>, проте спостерігається тенденція – у весняні періоди мінералізація вища, ніж в осінні. Кислотно-лужний стан води характеризується  $pH$  6,90–7,25. Діапазон змінності хімічного складу впродовж семи сезонів показано на ранжируваних рядах вмісту йонів (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (44–54) >  $\text{Cl}^-$  (32–38) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (8–14) >  $\text{NO}_3^-$  (2–9);  
 катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (31–61) >  $\text{K}^+$  (9–38) >  $\text{Na}^+$  (16–21) >  $\text{Mg}^{2+}$  (10–18).

Середній хімічний склад криничної води за сім сезонів такий:

$$M_{1,58} \frac{\text{HCO}_3 \ 49 \ \text{Cl} \ 36 \ (\text{SO}_4 \ 11 \ \text{NO}_3 \ 4)}{\text{Ca} \ 49 \ \text{K} \ 20 \ (\text{Na} \ 19 \ \text{Mg} \ 12)} \ pH \ 7,05.$$

Вода солонувата, дуже тверда, середовище нейтральне, хлоридно-гідрокарбонатна калієво-кальцієва. Особливості хімічного складу: підвищена мінералізація; підвищена кількість хлору, що дозволило йому зайняти другу позицію в аніонному ряді; дуже нерівномірний розподіл калію і аномально високі його вмісти, що не властиво ґрунтовим природним водам.

Мінералізація криничної води (1,32 г/дм<sup>3</sup>) ушестеро більша, ніж річкової, і значно коливається. Перша суттєво збагачена всіма компонентами як антропогенного походження ( $\text{NO}_3^-$  і  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$ ), так і, можливо, за рахунок підземного локального живлення. У річці вода типова гідрокарбонатна кальцієва, у криниці – хлоридно-гідрокарбонатна калієво-кальцієва.

Село Салаші. Мінералізація води невисока – у межах 0,092–0,14 г/дм<sup>3</sup>,  $pH$  – від 6,48 до 6,97. Змінність хімічного складу показано на ранжируваних рядах вмістів іонів (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (52–62) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (14–26) >  $\text{Cl}^-$  (10–20) >  $\text{NO}_3^-$  (4–20);  
 катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (47–64) >  $\text{Na}^+$  (17–34) >  $\text{Mg}^{2+}$  (11–21) >  $\text{K}^+$  (4–7).

Середній хімічний склад криничної води такий:

$$M_{0,47} \frac{\text{HCO}_3 \ 56 \ (\text{SO}_4 \ 18 \ \text{Cl} \ 16 \ \text{NO}_3 \ 9)}{\text{Ca} \ 56 \ \text{Na} \ 23 \ (\text{Mg} \ 14 \ \text{K} \ 6)} \ pH \ 6,68.$$

Вода прісна, м'яка, слабкокисла, гідрокарбонатна натрієво-кальцієва. Особливості хімічного складу: постійна наявність у пробах вод нітрат-аніонів (іноді попереду сульфат- і хлорид-іонів у формулі Курлова).

Криничні та річкові води близькі за мінералізацією. Аніонна послідовність збережена, проте в ґрунтовій воді більше  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$  (через що зменшився відносний вміст  $\text{HCO}_3^-$ ); вміст  $\text{Ca}^{2+}$  суттєво низький, що зумовлено значним зростанням  $\text{Na}^+$ , а також  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{K}^+$ . Синхронне зростання  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  може свідчити про їхнє антропогенне комунально-стічне походження.

Село Вороблячине. Мінералізація криничної води невисока – у межах 0,29–0,41 г/дм<sup>3</sup>. Кислотно-лужний стан характеризується  $pH$  6,98–7,66. Діапазон коливань відносних вмістів іонів такий (%-екв./дм<sup>3</sup>):

аніони –  $\text{HCO}_3^-$  (68–78) >  $\text{SO}_4^{2-}$  (10–17) >  $\text{Cl}^-$  (7–9) >  $\text{NO}_3^-$  (3–13).  
 катіони –  $\text{Ca}^{2+}$  (77–84) >  $\text{Na}^+$  (6–11) >  $\text{Mg}^{2+}$  (5–13) >  $\text{K}^+$  (3–5).

Середній хімічний склад води:

$$M_{0,34} \frac{\text{HCO}_3 \text{ 72 (SO}_4 \text{ 13 Cl 8 NO}_3 \text{ 7)}}{\text{Ca 80 (Mg 8 Na 8 K 4)}} \text{ pH 7,35.}$$

Отже, вода м'яка, слабколужна, гідрокарбонатна кальцієва. Особливості хімічного складу: суттєве домінування йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{HCO}_3^-$ ; постійна наявність у воді нітратів, відносна кількість яких значно коливається.

Річкові і криничні води аналогічні за мінералізацією і хімічним складом.

**Узагальнена характеристика та особливості вод регіону.** Описані вище ґрунтові води з криниць, порівняно з річковими, зазвичай, дещо більш мінералізовані, у середньому на 0,26 (0,07–0,55) г/дм<sup>3</sup>; кислотно-лужна реакція вод характеризується меншим значенням *pH*, у середньому різниця становить 0,38 (0,02–0,90). Середнє значення мінералізації коливається в діапазоні від 0,12 до 1,58 г/дм<sup>3</sup>, проте у 80 % проб вона – у межах 0,12–0,83 г/дм<sup>3</sup>. Аніонний склад в основному гідрокарбонатний (50 % проб), рідше сульфатно-гідрокарбонатний (30 %), деколи хлоридно-гідрокарбонатний (10 %) і хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатний (10 %). Катіонний склад розмаїтий: в основному кальцієвий (20 %) і натрієво-кальцієвий (40 %), але також магнієво-кальцієвий (10 %), калієво-кальцієвий (10 %), кальцієво-калієвий (10 %) і кальцієво-натрієвий (10 %).

Хімічний склад криничних вод близький до складу річкових. У 70 % проб річкових вод і 60 % проб вод із криниць упродовж періоду дослідження йонний склад вод витримується в такій послідовності:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  і  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . У решті проб вод аніонна послідовність порушена. Так, унаслідок техногенного впливу в р. Шкло (м. Яворів, с-ще Краковець) і р. Ретичин (с. Руда Краковецька) на першу позицію переходить сульфат-іон, а в криничних водах м. Яворів, с-ща Шкло, сіл Терновиця, Завадів, Салаші, Вороблячин в окремі сезони на другу або третю позицію у вищенаведеній послідовності стає нітрат-іон. У катіонних рядах послідовність порушена здебільшого в криничних водах, через техногенне зростання вмістів натрію і калію, внаслідок чого вони переходять на першу і другу позиції.

Також у водах було визначено вміст компонентів, що нормуються ГДК<sub>В</sub>: сполуки нітрогену, ортофосфати, фториди, силіцій, розчинений кисень, ферум загальний, феноли, окиснюваність перманганатна та кисень, еквівалентний кількості дихромату, спожитого у воді відновниками (ХПК).

Встановлено, що вода з дев'яти криниць містить компоненти, які за вмістом перевищують нормативні значення, і тільки вода з криниці в с. Вороблячин відповідає санітарним нормам (табл. 2). Розподіл ХПК і перманганатної окиснюваності в ґрунтових водах показано на рис. 6, 7.

Води з криниць у селищі Краковець, селах Руда Краковецька, Завадів і Грушів містять калій, середні концентрації якого (див. рис. 1) становлять 6,4–14,2 ГДК<sub>В</sub> (12 мг/дм<sup>3</sup>). Нітрати в надмірних кількостях (див. рис. 1) – 1,1–2,3 ГДК<sub>В</sub>, та перманганатна окиснюваність – 1,2–4,7 ГДК<sub>В</sub>, виявлені у водах шести криниць.

У водах п'яти криниць басейну річок Шкло та Гноєнець і в с. Грушів (на р. Завадівка) ХПК у середньому становить 1,3–3,4 ГДК<sub>В</sub>. Загальне залізо в

Т а б л и ц я 2. Розподіл нормованих компонентів у водах криниць басейнів рік Шкло, Завадівка, Гребелька (2005–2008 рр., 7 сезонів) в одиницях перевещення ГДК

Компоненти	басейн р. Шкло		р. Гноє-нець с. Терно-виця	р. Регичин с. Руда Кра-ковецька	басейн р. Завадівка		р. Гребелька с. Салаші	пригока р. Гребелька с. Вороб-лячин	ГДКв
	с-ще Шкло	м. Яворів			с-ще Краковець	с. Завадів			
Мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	1,1	1,1	1,1	11,8	6,4	1,6			1000
Заг. твердість, мг-екв./дм <sup>3</sup>	(1,1–1,2) <sup>1</sup>	(2–3,1) <sup>3</sup>	(1,2–3,4)	(9,6–12,9)	(5,8–6,7)	(1,3–1,8)			7
К, мг/дм <sup>3</sup>	1,5	1,1	6,9			1,9			12 (ЄС)
Fe <sub>зат</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		(4,3–9,3) <sup>2</sup>	(5–9,2)			(1,4–2,1)			0,3
Si, мг/дм <sup>3</sup>		1,1–1,7 <sup>4</sup>				14,2			10
O <sub>перм<sup>2</sup></sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2	3,2	1,3	1,2		7,4			4
ХПК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	(1,6–2,4)	(2,5–4)	(1,1–2,4)	(1–1,4) <sup>2</sup>		(4,7–12,6) <sup>1</sup>			15
Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	1,9	2,1	1,4	1,3		1,3			45
O <sub>2,розг<sup>2</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>	(1,5–2) <sup>2</sup>	(1,2–3,7)	(1,2–2,1) <sup>2</sup>			(4,7–12,6) <sup>1</sup>			4
		1,1	1,2; 1,3 <sup>5</sup>			4,7			
		(1,1–3,5) <sup>4</sup>				(3,6–6,2)			
						3,4			
						(2,2–4,7)			
						2			
						(1,3–2,9) <sup>1</sup>			

Примітки: 1 – у чотирьох сезонах; 2 – у п'яти сезонах; 3 – у шести сезонах; 4 – у трьох сезонах; 5 – у двох сезонах (осінь 2006 р., весна 2008 р.).

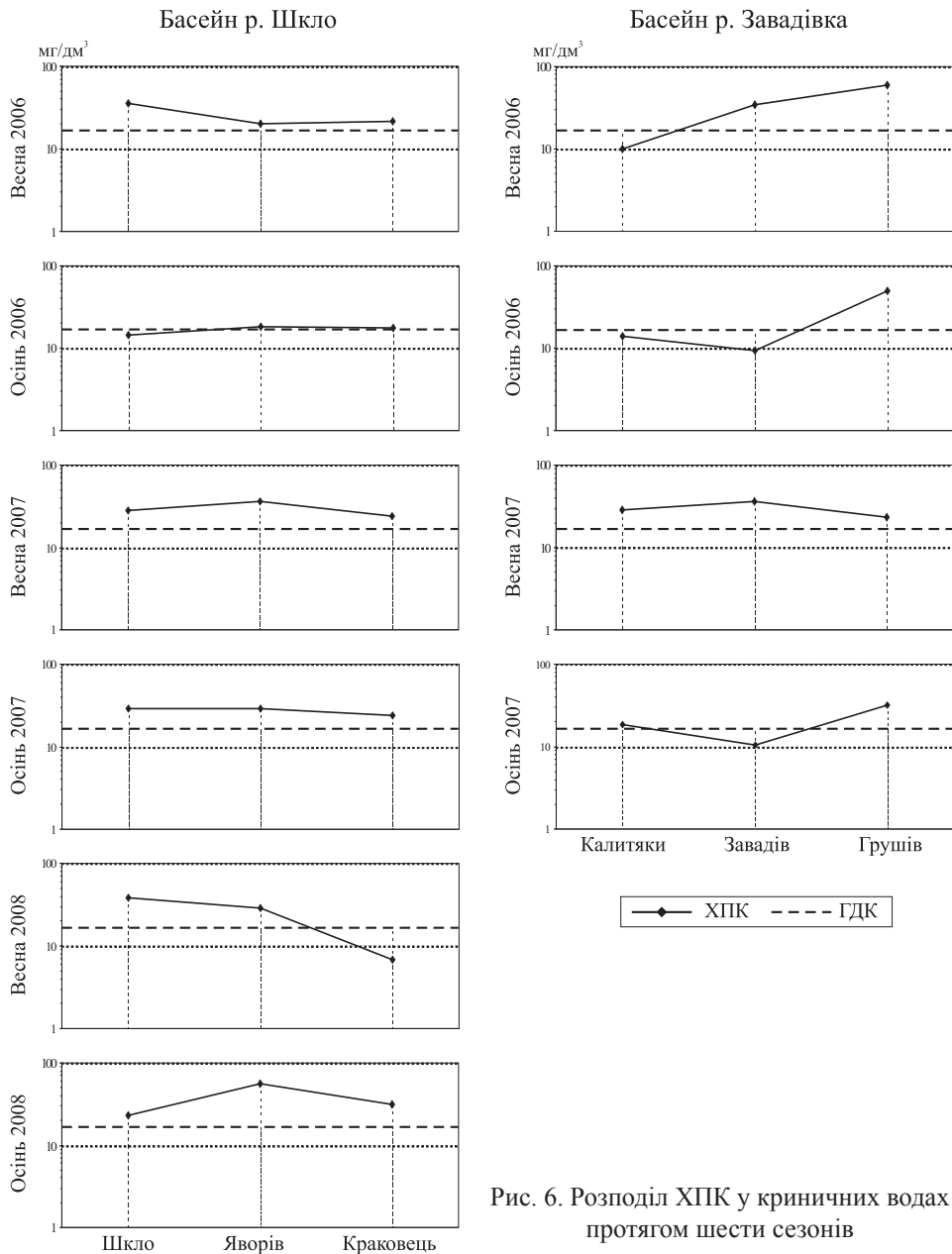


Рис. 6. Розподіл ХПК у криничних водах протягом шести сезонів

кількостях 1,1–7,4 ГДК<sub>в</sub> міститься у водах криниць м. Яворів, с-ща Шкло, сіл Грушів і Салаші. Підвищена загальна твердість (1,4–1,9 ГДК<sub>в</sub>) виявлена у водах криниць с-ща Краковець і с. Грушів.

Усі криниці розташовані в садибах селян, які здебільшого вживають ці води як питні. Тому було відібрано проби вод із сусідніх садиб (у м. Яворів, селах Грушів і Руда Краковецька), хімічний аналіз яких показав відсутність або значно менші вмісти нормованих компонентів. Це свідчить про нерівномірність їхнього поширення в ґрунтових водах і локальне забруднення.

Згідно з класифікацією підземних вод за хімічним складом О. А. Алекіна (Посохов, 1975), досліджені криничні води належать до гідрокарбонатного

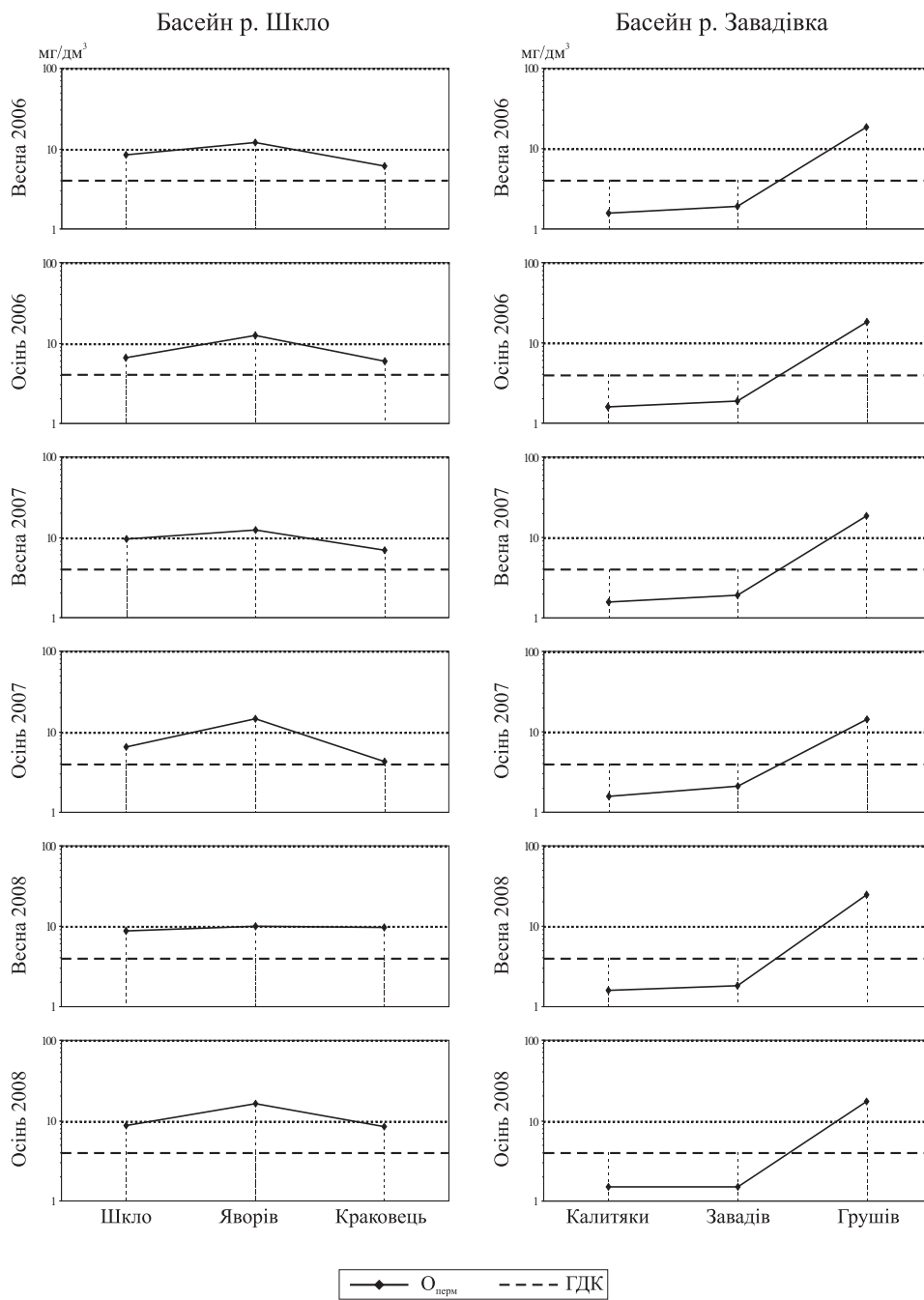


Рис. 7. Розподіл перманганатної окиснюваності в криничних водах протягом шести сезонів

класу; зокрема, до кальцієвої групи належать 80 % проб, до натрієвої – 10 % (вода криниці м. Яворів) і до кальцієво-калієвої – 10 % (вода криниці с. Руда Краковецька). Дві останні групи нехарактерні для гідрохімічного фону, їхня наявність зумовлена антропогенним забрудненням калієм, натрієм, нітра- тами. Розподіл проб вод за типами такий: 20 % проб належать до першого (содового) типу (криниці в м. Яворів і с. Руда Краковецька), 60 % – до другого

типу: підтипу 2а – 40 % проб (криниці с-ща Краковець, сіл Завадів, Грушів, Салаші); підтипу 2б – 20 % (с-ще Шкло і с. Вороблячин), цей підтип пов'язаний з безпосереднім розчиненням гіпсолітів. До третього типу, підтипу 3а (хлоридно-магнієвого) належать води криниць у с. Терновиця і присілку Калитяки (за певних припущень). Такі ґрунтові води формувалися, імовірно, під впливом підземних вод.

#### **Висновки:**

– поверхневі і ґрунтові води дослідженого району з природним гідрохімічним фоном, згідно з географічною зональністю (Горев и др., 1989), мають гідрокарбонатний кальцієвий склад. За проведеними дослідженнями такий склад зберігся лише у воді р. Завадівка (села Завадів і Грушів) і криничній воді та притоці р. Гребелька в с. Вороблячин, де домінуючі йони містяться в кількостях –  $\text{HCO}_3^-$  (71–76 %-екв./дм<sup>3</sup>),  $\text{Ca}^{2+}$  (79–89);

– макросклад вод решти дев'яти криниць змінений наявністю, крім вищевказаних іонів  $\text{HCO}_3^-$  (33–70 %-екв./дм<sup>3</sup>),  $\text{Ca}^{2+}$  (34–70), інших іонів у кількості  $\geq 20$  %-екв./дм<sup>3</sup>: аніони –  $\text{SO}_4^{2-}$  (24–30),  $\text{Cl}^-$  (22–36); катіони –  $\text{Na}^+$  (20–50),  $\text{K}^+$  (20–21),  $\text{Mg}^{2+}$  21;

– води 90 % криниць суттєво забруднені компонентами, вмісти яких у кілька разів перевищують ГДК<sub>в</sub>, тому ці води непридатні як питні. Найбільше води забруднені калієм (6 криниць), нітратами (6 криниць) і розчиненими органічними речовинами (6 криниць).

*Білявський Г. О., Бутченко Л. І.* Основи екології: теорія та практикум. – К. : Лібра, 2004. – 368 с.

*Гідрохімічна характеристика транскордонних річок Яворівщини / Р. Паньків, В. Колодій, Ю. Хованець та ін. // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2009. – № 2 (147). – С. 84–99.*

*Горев Л. Н., Никаноров А. М., Пелешенко В. И.* Региональная гидрохимия. – Киев : Высш. шк. Глав. изд-во, 1989. – 280 с.

*Оцінка екологічного стану транскордонних річок Шкло і Завадівка / Р. П. Паньків, В. В. Колодій, Ю. Хованець та ін. // Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання) : матер. VII Міжнар. наук.-практ. конф. : зб. наук. ст. – Львів : ЛьВЦНТЕІ, 2008. – С. 56–61.*

*Посохов Е. В.* Общая гидрогеохимия. – Л. : Недра, 1975. – 208 с.

Стаття надійшла  
15.07.09

**Roman PAN'KIV, Volodymyr KOLODIY, Józef CHOWANIEC,  
Orysia MAIKUT, Iryna SAKHNYUK, Maria KOST',  
Roman KOZAK, Ihor BEREZOVSKY, Olena PALCHYKOVA**

#### **THE GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF SUBSOIL WATERS OF YAVORIV DISTRICT (THE SOUTH-WESTERN PART OF THE VOLYN-PODOLIAN PLATFORM)**

Over the time of seven seasons (between 2005 and 2008), we have defined the macro- and microcomposition ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , Si, Fe,  $\text{F}^-$  and phenols in particular), dissolved oxygen, permanganate oxidizability, chemical need for oxygen for 70 samples from water wells of the Yavoriv region. We have determined hydrogeochemical features



of ground-water deposits and have studied a relationship between ground and surface water inflows.

In comparison with the river waters, the ground-water deposits from water wells, as a rule, are more mineralized, on the average by 0.26 (0.07–0.55) g/dm<sup>3</sup>; acid-alkaline reaction of waters is characterized by lesser value of *pH*, on the average the difference reaches 0.38 (0.02–0.90). The average value of mineralization of well waters is estimated to range from 0.12 to 1.58 g/dm<sup>3</sup>, but in 80 % of samples it is within the limits of 0.12–0.83. Anion content is mainly hydrocarbonate (50 % of samples), rarely sulphate-hydrocarbonate (30 %), sometimes chloride-hydrocarbonate (10 %) and chloride-sulphate-hydrocarbonate (10 %). Cation content is more varied, mainly calcium (20 %) and sodium-calcium (40 %), as well as magnesium-calcium (10 %), potassium-calcium (10 %), calcium-potassium (10 %) and calcium-sodium (10 %).

Chemical composition of the well waters is close to those of the river waters. In 70 % of samples of the river waters and in 60 % of waters from wells the ion content is held out for the whole study period in such succession: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup>. In the rest water samples the anion succession is deformed due to technogenous rise in sulphate- and nitrate-ion content as well as in potassium and sodium ions.

Surface and ground waters of the study region with natural hydrochemical background have hydrocarbonate calcium content. According to executed studies, such content is kept only in water of the Zavadvka river (villages Zavadv and Hrushiv) and in the well water and a tributary of the Hrebelka river in the village of Voroblyachyn where predominant ions are in quantities – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (71–76 %-equiv/dm<sup>3</sup>), Ca<sup>2+</sup> (79–89). Macrocomposition of waters in the rest nine wells became changed as a result of the existence of, apart from the above-mentioned ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (33–70 %-equiv/dm<sup>3</sup>), Ca<sup>2+</sup> (34–70), other ions in quantity ≥ 20 %-equiv/dm<sup>3</sup>: anions – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (24–30), Cl<sup>-</sup> (22–36); cations – Na<sup>+</sup> (20–50), K<sup>+</sup> (20–21), Mg<sup>2+</sup> 21. Waters from 90 % of wells are considerably polluted with components the concentrations of which exceed maximum permissible concentration several times, that is why these waters are unfit for drinking. Most of all waters are polluted with potassium (6 wells), nitrates (6 wells) and dissolved by organic matters (6 wells).