

ПРОГНОЗУВАННЯ ЕКОГІДРОГЕОХІМІЧНОЇ СИТУАЦІЇ ПРИ ЗАТОПЛЕННІ ДОМБРОВСЬКОГО КАР'ЄРУ КАЛІЙНИХ РУД

Проаналізовано часову динаміку водонаповнення Домбровського кар'єру, розглянуто можливість розвитку надзвичайних ситуацій унаслідок повені. За даними тривалих натурних спостережень встановлено хімічний склад розсолів. Часова динаміка гідрогеостратиграфічного розподілу компонентів розсолу проаналізована з позицій теорії розчинів. Складено прогноз вертикального розподілу хімічних компонентів протягом заповнення кар'єру. Зроблено висновок щодо необхідності суттєвого доопрацювання проекту консервації Домбровського кар'єру, який не враховує геолого-гідрогеохімічну еволюцію природно-техногенного водного об'єкту.

Ключові слова: Домбровський кар'єр калійних руд, розсоли, радіус живлення, гідрогеостратиграфія, кінетика, константа швидкості, прогноз.

Проанализирована временная динамика водонаполнения Домбровского карьера, рассмотрена возможность развития чрезвычайных ситуаций вследствие паводков. По данным длительных натурных наблюдений установлен химический состав рассолов. Временная динамика гидрогеостратиграфического распределения компонентов рассола рассмотрена с точки зрения теории растворов. Составлен прогноз вертикального распределения химических компонентов рассола в процессе заполнения карьера. Сделан вывод о необходимости существенной доработки проекта консервации Домбровского карьера, который не учитывает геолого-гидрогеохимическую эволюцию природно-техногенного водного объекта.

Ключевые слова: Домбровский карьер калийных руд, рассолы, радиус питания, гидрогеостратиграфия, кинетика, константа скорости, прогноз.

The temporal dynamics of water fill of Dombrovsky open-cast mine has been analyzed. The probability of emergency situations is examined. Chemical composition of brines is established taking into account prolonged field observations. Basing on the theory of solutions temporal dynamics of hydro-geo-stratigraphy of brine components is described. The forecast for vertical distribution of chemical compounds in brines during the flood has been worked out. The project on conservation of Dombrovsky pit, ignoring geological and hydrogeochemical evolution of semi-natural water reservoir, needs in considerable revision.

Keywords: Dombrovsky open-cast mine of Potassium ore, brines, radius of nutrition, hydro-geo-stratigraphy, kinetics, rate constant, forecast.

Вступ. Домбровський кар'єр Калуш-Голинського родовища калійних солей експлуатується з 1967 р. На кар'єрі роботи велись за транспортною системою розробки з транспортуванням автосамоскидами розкривних порід на зовнішні і внутрішні відвали, руди – до дробарного цеху. Розпушення руди і скельних розкривних порід проводилось буро-вибуховим способом, що сприяло зниженню щільності солепородного масиву та активізації зон потенційного карстоутворення.

Пухкі розкривні породи розроблялись чотирма уступами висотою до 10 м з організацією селективного виймання: ґрунтово-рослинного шару, суглинків, галечників і гіпсо-глинистого покриву (кепрок). Скельні розкривні породи та рудний поклад – уступами висотою до 15 м.

Розроблення передбачалось двома дільницями: південною і північною. На 01.01.2008 р. південна і північна частини були заповнені розсолами в обсязі 5,9 млн. м³.

- а) Південна ділянка кар'єру – 5,6 млн. м³;
- б) Північна ділянка кар'єру – 0,3 млн. м³.

Механізм утворення соляних розсолів у Домбровському кар'єрі – це результат взаємодії атмосферних опадів з соленосними породами і його об'єм залежить від кількості опадів, обсягів розвантаження ґрунтового водоносного горизонту, площі водозбору та тривалості контакту рідкої (водної) і твердої (сольової) фаз. Наразі площа водозбору в межах дренажної траншеї кар'єру становить 180 га. При середній нормі атмосферних опадів 700 мм/рік і коефіцієнті водовіддачі 0,9, об'єм утворюваних розсолів лише внаслідок інфільтрації атмосферних опадів становить 1,1 млн. м³ в рік.

За весь період експлуатації з Домбровського кар'єру видобуто 35,4 млн. м³ розкритих порід і 14,7 млн. м³ калійної руди, разом 50,1 млн. м³ гірничої маси. Враховуючи, що в кар'єрі станом на 01.01.2008 р. знаходилося 5,9 млн. м³ розсолів і 0,2 млн. м³ розкритих порід, незаповненим залишався простір об'ємом 44 млн. м³.

Гідрогеологічні умови обводнення Домбровського кар'єру. Основним джерелом формування сталих водоприпливів у Домбровський солевидобувний кар'єр є водоносний комплекс четвертинних та надсолевих пухких відкладів: суглинки, переважно у верхній частині розрізу, які донизу переходять у піщано-гравійно-галькові відклади. Вміст валунної фракції сягає 10-12 %, гальки – 35-60 %, гравію від 13,5 до 52 %, піску від 35 до 60 %, пилюватих та глинистих частинок – 0,2-6,5%. Загальна товщина галькових відкладів змінюється від 1-3 до 8-11 м.

Гідрогеофільтраційною особливістю піщано-гравійно-галькового водоносного горизонту є здатність до суфозійного виносу дрібнозернистих глинисто-пилових частинок при локальному збільшенні гідравлічного градієнту потоку або місцевих деформаціях і зрушеннях водонасиченої товщі. Аналіз змін структури потоку піщано-гравійно-галькового горизонту в умовах формування депресійної лійки Домбровського кар'єру, місцевих зон підпірного живлення хвостосховищ та шламосховищ свідчить про сумісний вплив карстово-суфозійного процесу на розуцільнення порід та збільшення їх проникності. При цьому відбувається зростання швидкості руху підземних вод по надсольовій поверхні, збільшення інфільтрації внаслідок карстово-суфозійного розуцільнення покривних порід, передусім, над карстовими каналами та лійками (так званий «тунельний ефект»), збільшення міграції розчинних складових солерудного масиву у виробничий простір Домбровського кар'єру.

За даними дослідно-фільтраційних робіт, коефіцієнт фільтрації піщано-гравійно-галькового горизонту у природному стані дорівнює 1,2-2,0 м/добу (2,8-4,0 м/добу біля русла р. Сівка).

З урахуванням впливу вищезазначених чинників гідрогеофільтраційне поле Домбровського кар'єру набуває доволі неоднорідної структури в умовах стабільного впливу депресійної лійки, яка має площинно-радіальний характер.

В цілому прийнято виділяти наступні елементи гідрогеофільтраційного поля Домбровського кар'єру, які переважно пов'язані з його технологічними об'єктами: кар'єрне поле (2 ділянки), кільцева дренажна траншея, відвали, акумулюючі смності, відвідний канал р. Сівки.

Зона Домбровського кар'єру в геолого-гідрогеологічному плані відрізняється мінімальними глибинами залягання сольового дзеркала (поверхні сольової товщі) та наявністю напірно-ґрунтового піщано-гальково-гравійного горизонту у підшві пухких покривних порід.

Водночас вскриття кар'єрного поля в даних умовах призвело до активізації впливу на стан солепородного масиву розуцільнення покривних порід, збільшення інфільтрації атмосферних опадів, прискореного руху підземних вод на границі з сольовим дзеркалом та активізації карстово-суфозійних процесів. Зростання розходу підземних вод при цьому збільшує їх агресивність до солепородного масиву прикар'єрної зони та мінералізацію дренажних вод.

Створення кільцевої дренажної траншеї (КДТ) майже на урізі уступу Домбровського кар'єру (замість відступу на 250 м – за первинним проектом) суттєво зменшило її гідрозахисну здатність і збільшило гідравлічні градієнти підземного потоку з поступовим зростанням суфозійного виносу глинисто-пилових дрібнозернистих фракцій та активізацією локального (точкового) та лінійного (канално-гідравлічного) карстоутворення.

Динамічному розвитку карстово-суфозійного процесу сприяло: значна площа відслонення піщано-гравійно-галькового горизонту по периметру кар'єру, а також збільшення проникнення

водонасичених порід унаслідок винесення дрібнозернистих фракцій з одночасним розущільненням над зонами карстоутворення.

З аналізу наведених даних можна зробити висновок щодо збільшення зони дреноуючого впливу прибортової частини кар'єру, що підтверджується осушенням КДТ (відрив рівня підземних вод від ложа), розвитком карстоутворення по периферії кар'єру (до 250-350 м і більше), аномальним збільшенням глинисто-пилових фракцій у стічних водах кар'єру після повені 2008 р. (липень) з одночасним зростанням водопривлів.

На наш погляд, розширення території прояву карстово-суфозійного процесу може суттєво зменшити геотехнічну стійкість покривних порід в підґрунті гідротехнічних споруд (дамб, бортів КДТ та ін.), що може призвести до наступних надзвичайних ситуацій (НС):

- 1) прориву рідких стоків хвостосховища №1 у кар'єр;
- 2) аварійного прориву стоку р. Сівка у кар'єр з його наступним прискореним затопленням;
- 3) формування техногенного стоку високомінералізованих вод в басейни рр. Сівка-Лімниця-Дністер в геофільтраційній системі піщано-гравійно-галькових відкладів та карстових утворень надсольового дзеркала.

Високий ризик розвитку вищезазначених НС підтверджується руйнуванням північної ділянки КДТ внаслідок прояву зсувних деформацій на укосах бортів кар'єру та їх наближення до долини р. Сівка, яка успадковує ослаблену зону породного масиву (швидкість більше 50 м/рік за даними геофізичних і натурних спостережень). Розвиток карстово-суфозійного процесу у західному напрямку до незаповнених високомінералізованими розчинами камор Хотинського руднику визначає небезпеку винесення значних обсягів солі у стік р. Дністер та виникнення незворотної надзвичайної ситуації транскордонного характеру.

В цілому інженерно-гідрогеологічні та гірничо-геологічні умови Домбровського кар'єру слід визнати наближеними до катастрофічних, стабілізація їх з метою запобігання НС регіонального або транскордонного рівня вимагає термінового виконання комплексу науково-дослідних та виробничо-технологічних захисних заходів.

Структура балансу водопритоків в Домбровський кар'єр у 2008 році. Динаміка наповнення Домбровського кар'єру за даними 40-річних спостережень ДП "Калійний завод" без урахування витрат на випаровування та відпомповування розсолів з досить високою вірогідністю може бути апроксимована експоненційною залежністю (рис. 1):

$$V(t) = 1241e^{0.067t}, \tag{1}$$

де V – інтегральний об'єм тіла наповнення кар'єру без урахування витрат на випаровування води та відпомповування розсолів [тис. м³], t – час [роки] з відліком від початку експлуатації кар'єру (1967 р.).

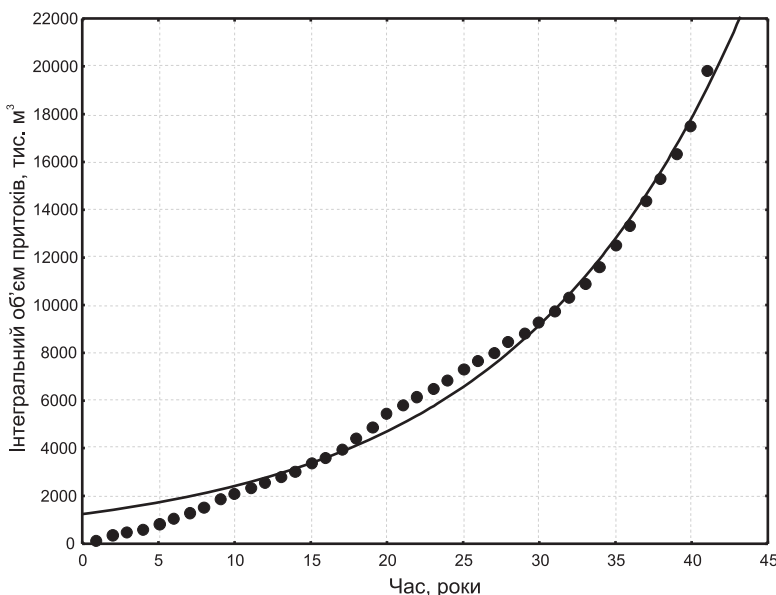


Рис 1. Динаміка інтегральних показників водонаповнення кар'єру: відлік часу починається з 1967 р. (точка «0»)

відпомповування розсолів [тис. м³], t – час [роки] з відліком від початку експлуатації кар'єру (1967 р.).

Дебіт притоку у Північну ділянку до повені 2008 р. (липень) – (2,83 тис м³/добу) був у 2 рази більшим середньорічних значень, що є ознакою подальшої активізації карстово-суфозійного процесу. Головними факторами збільшення притоку виступають:

- 1) підвищена фільтрація в межах прилеглої до кар'єру річкової долини р.Сівка із суфозійним зростанням проникності порід;
- 2) наявність деформації породного цілику між дренажною траншеєю і уступом кар'єру;
- 3) підпірний вплив з боку хвостосховища.

Літня повінь 2008 р. внесла суттєві корективи до прогнозу водонаповнення кар'єру. Після повені водопріплив у північну ділянку збільшився майже на 7,0 тис. м³/добу (збільшення у 3,5 рази – до 9,8 тис.м³/добу порівняльно з 2,83 тис. м³/добу). Водночас водопріплив у південну ділянку навіть дещо зменшився – з 1,4 тис.м³/добу до 1,1 тис.м³/добу – (в межах точності оцінок та початку можливого перетоку у північну ділянку).

Після гідравлічного сполучення південної та північної ділянок Домбровського кар'єру усі показники їх затоплення зрівнялися – по підйому рівнів ΔН, обсягу водопритоків V та їх дебіту Q.

Аналіз балансу сумарних водопритоків в доповеневий період (4,23 тис. м³/добу на 01.06.08), та післяповеневий (10,92 тис. м³/добу на 03.09.08 та 10,53 тис м³/добу на 30.10.08) дозволяє зробити наступні висновки щодо динаміки змін балансу кар'єрних водопритоків:

- загальний приток у кар'єр під час літньої межени сягав 4,23 тис. м³/добу при умові відносного рівноважного стану породного масиву між дренажною канавою та уступом кар'єру (без впливу повеневої суфозії та розущільнення порід в зоні прилеглої до кар'єру річкової долини);

- збереження величини сумарного водоприходу у післяповеневий період (03.09-30.10.08) є свідченням переважаючого дренажного впливу гідравлічно-суфозійного каналу в зоні річкової долини р. Сівка, що примикає до Північної ділянки кар'єру.

При умові випаровування шару води близько 0,6 м/рік його середньорічний дебіт (водні втрати з поверхні водного дзеркала обох ділянок кар'єру) буде дорівнювати:

$$\Delta Q = \frac{0,6 \text{ м} \cdot S_{\text{сум}}, \text{ м}^2}{365} = \frac{0,6 \cdot 400 \cdot 10^3}{365} \approx 660 \text{ м}^3 / \text{добу} . \quad (2)$$

При післяповеневому дебіті загальнокар'єрного водоприходу $Q_{\text{сум}} \approx 10,7 \cdot 10^3$ м³/добу вплив випаровування на зменшення приходної (ресурсної) статті водного балансу кар'єру і швидкість затоплення обох ділянок буде дорівнювати:

$$\Delta P\% = \frac{660}{10,7 \cdot 10^3} \cdot 100\% = 6,2\% . \quad (3)$$

Наведені балансові оцінки (табл. 1, 2, рис. 2) та розрахунок свідчать, що вплив випаровування з поверхні кар'єрної водойми є несуттєвим і практично дорівнює точності гідрометричних спостережень за опадами та поверхневим стоком.

Зафіксоване після липневої повені (станом на 03.09.08) перевищення водоприходу у Північну ділянку майже у 9 разів порівняно з Південною ділянкою при приблизно однакових літолого-фільтраційних умовах до експлуатації є ознакою механічної суфозії надсольового горизонту (аномальне скаламучування вод у кар'єрі після повені) та переважання гідравлічного режиму притоку в кар'єр на його бортових уступах.

Додатковим підтвердженням дії цього фактору є прискорений розмив уступу Північної ділянки кар'єру (північно-західна ділянка) і руйнування його рівноважного профілю.

Враховуючи перетворення площинно-радіального потоку надсольового ґрунтового (безнапірного) горизонту до Домбровського кар'єру у змішаний гідравлічно-фільтраційний, виконаємо орієнтовні оцінки коефіцієнту водопроникності надсольових покривних порід за 2 розрахунковими схемами:

1) плоского потоку на межі уступу кар'єру з повним виклинюванням безнапірного горизонту (Н-О); за відомою формулою Дарсі для площинного безнапірного потоку його дебіт Q (приплив у кар'єр по периферії або периметру його уступу R=5000 м) буде дорівнювати:

$$Q = KHPi, \text{ де } i - \text{гідравлічний уклін (градієнт безнапірного потоку), } i \approx 5 \cdot 10^{-3}; \text{ в даному випадку } Q = 4,2 \cdot 10^3 = KH \cdot 5000 \cdot 5 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді коефіцієнт водопроникності надсольового горизонту для умов безнапірного потоку:

$$KH = \frac{Q}{P_i} = \frac{4200}{5000 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 168 \text{ м}^2 / \text{добу} . \quad (4)$$

2) площинно-радіального потоку при приблизному значенні радіусу впливу (за схематичною картою ізогіпси поверхні) $R \approx 3000$ м; у даному випадку коефіцієнт водопроникності згідно відомої формули Дюпюї буде дорівнювати:

$$Q = \frac{1,36KH^2}{\lg \frac{R}{r_{\text{ок}}}}, \quad (5)$$

де $r_{\text{ок}}$ – радіус “великого колодязю” кар’єру; $r_{\text{ок}} = P/2\pi = 5000/6,28 \approx 800$ м.

Тоді:

$$KH_R = \frac{Q \cdot \lg \frac{R}{r_{\text{ок}}}}{1,36 \cdot (H \approx 10)} = \frac{4200 \lg \frac{5000}{800}}{13,6} = 176 \text{ м}^2/\text{добу}. \quad (6)$$

Співпадіння отриманих розрахунків переважно може бути пов’язаним з великим радіусом фільтраційного потоку на уступі кар’єру, що зменшує різницю між площинно-радіальним та площинними потоками.

Таким чином, надходження до 80-90% водопритоків переважно у гідравлічному режимі в межах зони дренажного впливу прилеглої річкової долини дозволяє проводити балансові оцінки дренажного стоку у кар’єр шляхом спостережень за його обсягами та підйомом водного дзеркала. При цьому дуже важливим є деталізація спостережень під час опадів та повеней.

Про важливість цієї рекомендації може свідчити попередній розрахунок радіусу живлення R_w водопритоку у кар’єр при величині інфільтраційного живлення ґрунтових вод (орієнтовно до 50 % від опадів $W \approx 0,4$ м/рік).

Радіус інфільтраційного живлення притоку ґрунтових вод по периферії кар’єру може бути розрахований за наступною балансовою залежністю:

$$\pi(R_w^2 - R^2)W = Q \cdot 365, \quad (7)$$

Звідки:

$$\pi R_w^2 = \frac{Q \cdot 365}{W} + \pi R^2, \quad (8)$$

$$R_w = \sqrt{\frac{Q \cdot 365}{\pi W}} + R = \sqrt{\frac{4200 \cdot 365}{314 \cdot 0,11}} + 800^2 \approx 1400 \text{ м}. \quad (9)$$

Разом з радіусом “великого колодязю” кар’єру це становитиме $R_{\text{заг. } W} = 800 + 1400 \text{ м} \approx 2200 \text{ м}$, що практично співпадає з орієнтовною оцінкою радіусу впливу за геоморфологічними ознаками ($R \approx 3000$ м).

В цілому вищенаведені експертні гідрогеофільтраційні розрахунки є свідченням того, що водопритоки у кар’єр мають відносно врівноважений з опадами режим (квазістабільний режим). Тому головним засобом подальших оцінок водно-балансового режиму кар’єру та прогнозу гідрохімічних показників вод кар’єрної водойми повинні бути системні гідравлічні, гідрометеорологічні та гідрогеологічні спостереження у комплексі з геолого-геофізичним та гідрогеохімічним моніторингом.

Хімічний склад розсолів Домбровського кар’єру. Хімічний склад розсолів протягом понад 40 років спостережень ДП “Калійний завод” змінюється у досить широких межах (табл. 1). Враховуючи середнє молярне співвідношення компонентів, склад розсолу може бути орієнтовно представлений у вигляді формули:



Для аналізу вмісту важких металів у 2008 р. було відібрано пробу розсолу, яка була проаналізована на атомно-абсорбційному спектрометрі ААС-115М1 за стандартною методикою. За низкою показників (вміст Ni, Fe, Mn, Pb, Cr) визначено перевищення ГДК, встановлених СанПіН 4630-88 для водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення [1,3,5]. Зокрема, вміст свинцю у розсолі перевищує ГДК більше, як у 40 разів (табл. 2). Неважко розрахувати, що при випаровуванні розсолу сухий залишок міститиме понад 3 мг×кг⁻¹ водорозчинних сполук свинцю. У перерахунку на найбільш цінну сировину питомий вміст водорозчинного свинцю в 1 кг сухого КСІ становитиме майже в 7 разів більше – близько 20 мг×кг⁻¹. Згідно ДСТУ 4808:2007 [1,3,5], якість води, яка наповнює кар’єр, враховуючи концентрації хлоридів і сульфатів, а також катіонів, може бути віднесена до 4 класу.

Варіації хімічного складу розсолів протягом 1968–2008 рр.

Одиниці	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	d	Sum
г×дм ⁻³	<u>48,7–78,2</u> 63,0	<u>12,0–43,0</u> 21,3	<u>7,83–27,4</u> 15,8	<u>13,25–113</u> 45,8	<u>86,9–170</u> 131	<u>1,117–1,263</u> 1,179	<u>215–375</u> 274
% від Sum	<u>18,7–34,2</u> 23,3	<u>4,8–12,9</u> 7,8	<u>3,6–7,9</u> 5,7	<u>5,5–30,2</u> 16,5	<u>36,0–66,8</u> 48,2		
М×дм ⁻³	<u>2,1–3,4</u> 2,7	<u>0,31–1,1</u> 0,55	<u>0,33–1,1</u> 0,66	<u>0,14–1,2</u> 0,48	<u>2,5–4,8</u> 3,7		

Примітка: d – густина розсолу, Sum – загальна мінералізація

Статистичний аналіз багаторічних даних динаміки хімічного складу розсолів свідчить про наявність тенденції щодо зростання густини розсолу і концентрації його компонентів зі збільшенням об'єму тіла наповнення кар'єра. Позитивна кореляція між зростанням об'єму та концентрації розсолів свідчить про переважання швидкості та обсягу вилуговування солей з бортів кар'єру над швидкістю розбавлення атмосферними опадами та водами ґрунтового водоносного горизонту.

Регресійні залежності між фізико-хімічними властивостями розсолу та об'ємом вод, які вилуговують солі, описуються рівняннями (рис. 2):

$$[\text{Na}^+] = 0.011 \times V + 57.7 \quad (11),$$

$$[\text{K}^+] = 0.0057 \times V + 18.4 \quad (12),$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.0027 \times V + 14.4 \quad (13),$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.018 \times V + 121.5 \quad (14),$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.015 \times V + 38.3 \quad (15),$$

$$\text{Sum} = 0.051 \times V + 251 \quad (16),$$

$$d = 4 \times 10^{-5} \times V + 1.161 \quad (17).$$

Для формул 11-17 концентрації компонентів виражаються у г×дм⁻³, густина розсолу – у г×см⁻³, об'єми води – у тис. м³. Наведені рівняння є основними для прогнозування хімічного складу розсолів при заповненні кар'єру атмосферними опадами та водами ґрунтового водоносного горизонту.

Таблиця 2

Вміст важких металів у розсолі Домбровського кар'єру

Метал	Концентрація, мг×дм ⁻³	СанПиН 4630-88 (для водойм господарсько-питного та культурно-побутового призначення) [1]	ПДК и ОБУВ 12-04-11 (1990) (для водойм рибогосподарського призначення) [1]	Клас якості води (за ДСТУ 4808:2007 [1])
Цинк	0,18	1,03	0,05	2 (0,1-0,5)
Нікель	0,55	0,1	0,01	4 (> 0,1)
Залізо	0,78	0,33	Не встановлено	2 (0,3-1,0)
Марганець	0,43	0,13	Не встановлено	3 (0,1-0,5)
Свинець	1,23	0,03	0,01	4 (>0,1)
Мідь	0,11	1,03	0,005	4 (>0,003)
Хром	0,79	0,5	0,001	4 (>0,5)

Примітка: курсивом виділено елементи, вміст яких перевищує діючі нормативи

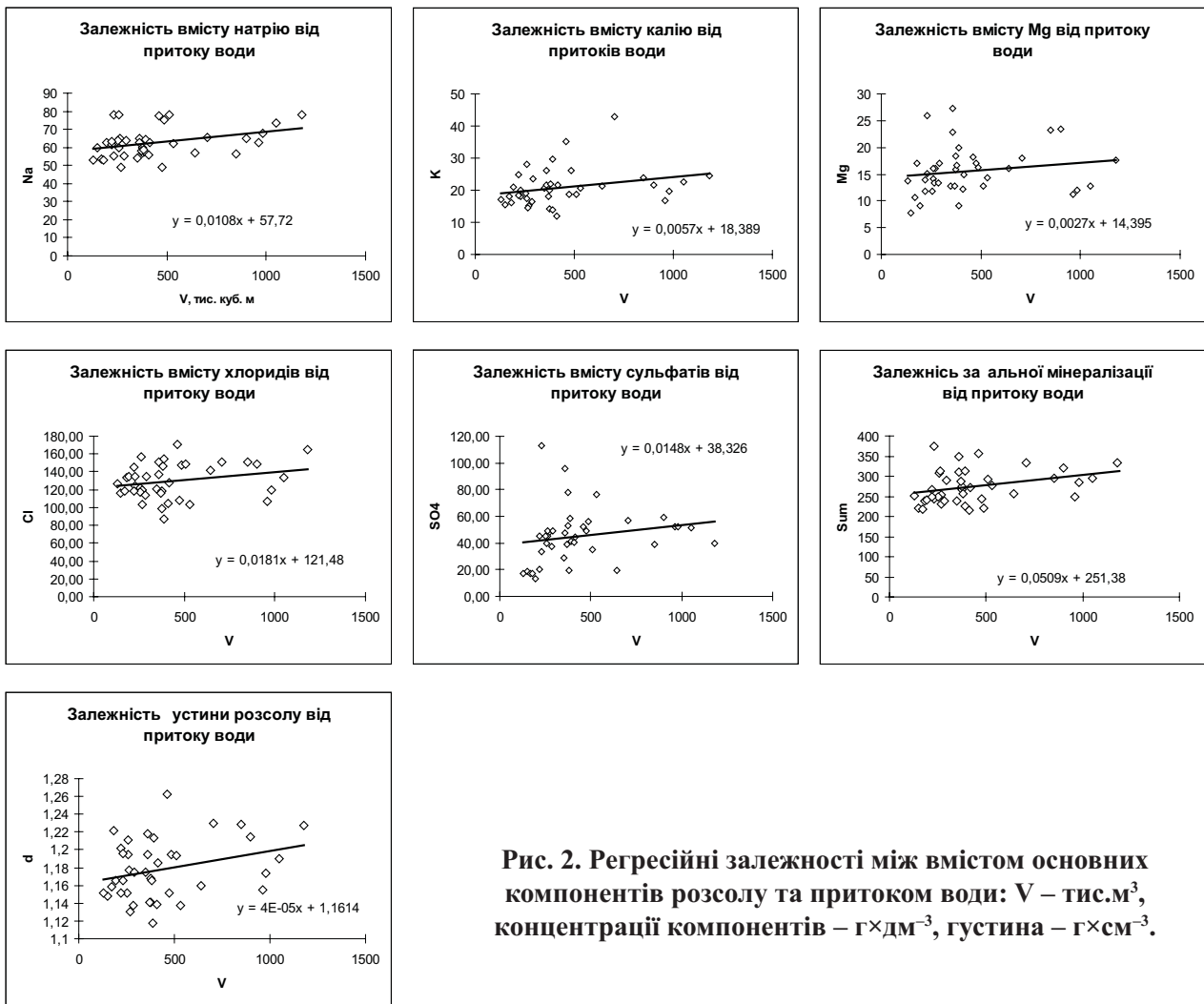


Рис. 2. Регресійні залежності між вмістом основних компонентів розсолу та притоком води: V – тис.м³, концентрації компонентів – г×дм⁻³, густина – г×см⁻³.

Гідрогеостратиграфія хімічного складу розсолу. В аспекті розроблення стратегії приведення Домбровського кар’єру в екологічно безпечний стан динаміка розподілу хімічних речовин по глибині рідинного тіла наповнення кар’єру відіграє провідну роль. Автори вважають за можливе використання геологічного терміну “стратиграфія” для визначення пошарового розподілу хімічних сполук у водному об’єкті: по аналогії до стратиграфічної палеонтології, стратиграфії донних відкладів у морській геології, стратиграфії кліматичної тощо – використати термін *стратиграфічна гідрогеохімія* або *гідрогеостратиграфія*.

Вертикальний розподіл хімічних сполук у розсолі було опробовано у 1998 р. (до глибини 20 м), 2000 р. (7 м), 2005 р. (50 м), 2006 р. (35 м), 2008 р. (50 м). Потягом 10 років практично для всіх компонентів розсолу спостерігається закономірність щодо зростання вмісту з глибиною у верхньому 10-метровому шарі розсолу. Нижче 10 м спостерігається вирівнювання концентрацій компонентів розсолу. Така закономірність пояснюється притоком порівняно чистої води з атмосферних опадів та галечникового водоносного горизонту. Тобто процеси хвильового перемішування, дифузії та конвекції хімічних компонентів розсолу обмежуються верхнім 10-метровим шаром. Останнє добре ілюструється результатами пошарового аналізу хімічного складу розсолів, проведеного у 2000 р. через 1 м на глибину 7 метрів.

Очевидно, що відсутність даних щодо вертикального розподілу компонентів у розсолах за попередні 30 років не дозволяє достатньо точно змодельовати процеси розчинення, концентрування та розбавлення розсолів. Проте наявність 5 точок експериментального опробування гідрогеостратиграфії рідинного тіла наповнення кар’єру у часовому перетині дає достовірну уяву про механізм цих процесів, їх спрямованість та швидкість.

Закономірності гідрогеостратиграфічного розподілу хімічних речовин у рідинному тілі наповнення кар'єру з високою вірогідністю можуть бути описані рівняннями типу:

$$C = A + B \times (1 - e^{-k_h h}), \quad (18)$$

де C [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонента розсолу у шарі h [м], A [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонента розсолу в поверхневому шарі, B [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонента в придонному шарі розсолу, k_h [м^{-1}] – константа гідрогеостратиграфічного розподілу компонента (рис. 3, 4).

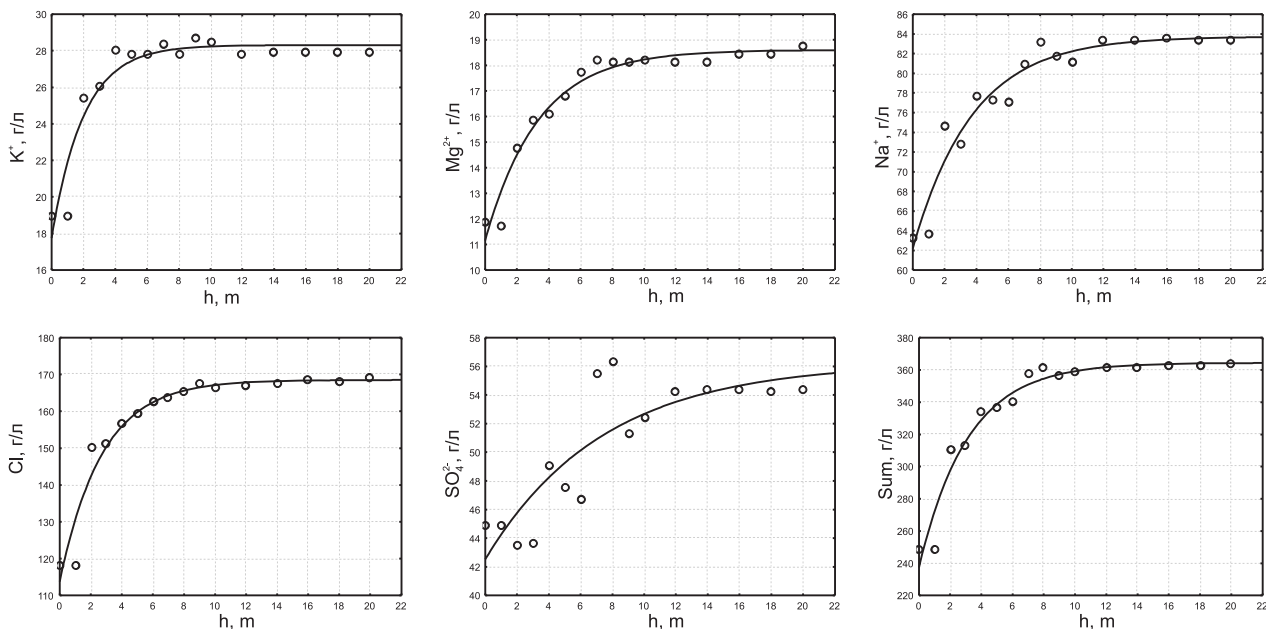


Рис. 3. Гідрогеостратиграфічний розподіл компонентів розсолу в 1998 р.

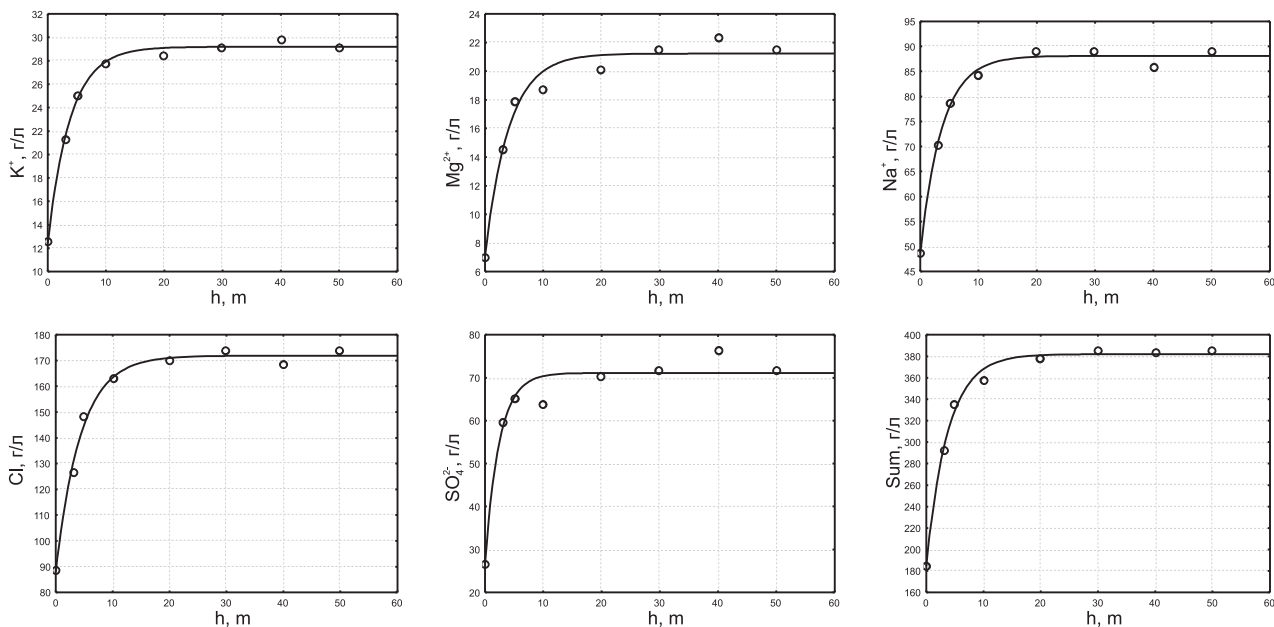


Рис. 4. Гідрогеостратиграфічний розподіл компонентів розсолу в 2008 р.

Візуально відстежується потужність шару диференціації хімічного складу розсолів, який для більшості компонентів не перевищує 10 м (рис. 3, 4). Нижче цієї глибини розсоли характеризуються однорідним складом; концентрація компонентів у нижніх шарах з часом збільшується у бік насичення.

Аналіз величин параметрів апроксимації гідрогеостратиграфічного розподілу хімічних речовин у розсолах Домбровського кар'єру рівнянням (18), зведених у табл. 3, свідчить про наявність чітких закономірностей еволюції гідрогеохімічної аномалії забруднення Домбровського кар'єру. Ці закономірності визначають прогнозування розвитку гідрогеохімічної аномалії.

Таблиця 3

Параметри гідрогеостратиграфічного розподілу хімічних сполук

Параметри	Рік	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Sum
A	1998	17,7	11,2	62,2	114	42,5	237
	2005	12,4	7,0	48,5	87,5	26,5	184
	2006	9,46	5,2	44,5	81,4	20,4	160
	2008	12,4	7,1	48,7	87,9	26,6	184
B	1998	10,6	7,4	21,5	54,8	13,7	127
	2005	16	13,9	37,6	79,8	44,1	190
	2006	18	12,5	37,4	76,4	37,5	188
	2008	16,8	14,2	39,5	84	44,5	197
k _h	1998	0,497	0,299	0,266	0,367	0,135	0,32
	2005	0,292	0,259	0,305	0,259	0,424	0,294
	2006	0,276	0,324	0,326	0,282	0,373	0,312
	2008	0,259	0,244	0,269	0,229	0,41	0,265

Часові залежності параметрів гідрогеостратиграфічного розподілу. Процес формування хімічного складу поверхневого шару розсолу залежить від низки природних та техногенних чинників. Основними процесами є розчинення солей з калійної руди та вміщуючих порід бортів кар'єру і розбавлення розсолу атмосферними опадами та водами галечникового горизонту. Виходячи з антагонізму цих процесів, динаміка сумарного вмісту солей може бути описана кривою виду (рис. 5):

$$\text{Sum} = 549 \times e^{-0,0261 \times t} \times (1 - e^{-0,200 \times t}). \quad (19)$$

Протягом перших 10-12 років експлуатації кар'єру (1968-1979) відбувається активне вилугування солей при невеликій кількості води (об'єм води в кар'єрі, за даними ДП "Калійний завод", становив у 1979 р. близько 2,5 млн. м³) і концентрація солей швидко зростає, що відображає другий член рівняння: (1 - e^{-0,200×t}). По тому швидкість диференціації розсолу по глибині перевищує швидкість вилугування, що веде до самоочищення його поверхневого шару; відбувається насичення нижніх шарів розсолу,

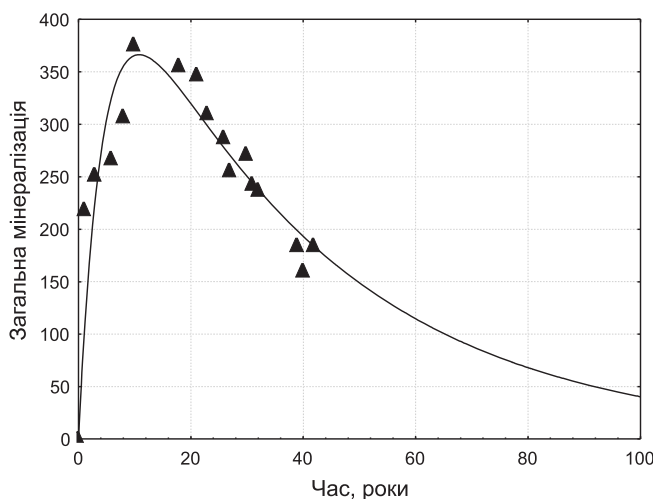


Рис. 5. Динаміка сумарного вмісту солей у поверхневому шарі розсолу: точка «0» відповідає періоду початку експлуатації кар'єру (1967 р.)

одночасно зростають притоки води у кар'єр, проводиться відпомповування розсолів з кар'єру в шахти тощо. На жаль, відсутність даних щодо стратиграфічного розподілу концентрацій компонентів по глибині розсолу до 1998 р., не дозволяє достовірно верифікувати цю модель. А отже, для прогнозування концентрації компонентів у поверхневому шарі розсолів використовуються дані, отримані в результаті опробування тіла наповнення кар'єру по глибині, починаючи з 1998 р., що охоплює низхідну праву частину кривої (див. рис. 5).

Практично для всіх компонентів розсолу спостерігається зменшення параметра A (табл. 3). Тобто унаслідок притоку "чистої" води атмосферних опадів та з галечникового водоносного горизонту відбувається розбавлення поверхневого шару розсолу і зниження в ньому концентрації основних компонентів. Досить

обмежена кількість даних (4 повноцінних опробування до глибини більше 10 м (зона активного перемішування унаслідок процесів дифузії, конвекції, хвильового перемішування тощо) не дозволяють зробити однозначних висновків щодо характеру та швидкості зменшення концентрації розсолу у поверхневому шарі. Проте розбавлення та інші фізико-хімічні процеси підлягають основному закону термодинаміки та можуть бути описані експоненційними закономірностями виду:

$$A = A_0 \times e^{-k_c t}, \quad (20)$$

де A_0 [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонента в поверхневому шарі розсолу в 1998 р., k_c [рік^{-1}] – константа швидкості самоочищення поверхневого шару розсолу внаслідок розбавлення атмосферними опадами та водами незасолених водоносних горизонтів, t [роки] – відлік часу від 1998 р. Величина константи швидкості самоочищення поверхневого шару розсолу для різних його компонентів та загальної мінералізації знаходиться в межах 0,0298–0,0600 при середньому значенні 0,0434 рік^{-1} (табл. 4). Відносна похибка прогнозування сумарної концентрації компонентів у поверхневому шарі розсолу в порівнянні з його загальною мінералізацією становить 2-9 %.

Динаміка параметра B (концентрація компонента у придонному шарі розсолу) (див. табл. 3) свідчить про зростання диференціації концентрацій компонентів розсолу між поверхневим та придонним шарами з часом. У межах наданої вибірки даних це зростання підлягає прямо пропорційній залежності. Проте, зростання концентрації солей у розчині зростатиме до граничної умови його насичення, що відбувається згідно законів хімічної кінетики. Для моделювання часової зміни концентрації компонентів у придонних шарах розсолів застосовано рівняння кінетики 1 порядку для незворотного процесу:

$$B = (B_{\text{нас.}} - A)(1 - e^{-k_b t}), \quad (21)$$

де B [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонентів придонного шару розсолу на час t [роки] з відліком часу від 1967 р. (точка “0»); k_b [рік^{-1}] – константа швидкості концентрування до граничної умови насиченого розчину, $B_{\text{нас.}}$ [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонентів у насиченому розчині, A [$\text{г} \times \text{дм}^{-3}$] – концентрація компонентів у поверхневому шарі розсолу, визначена за рівнянням (20).

Таблиця 4

Параметри самоочищення та прогноз концентрації компонентів у поверхневому шарі розсолу

Компоненти розсолу	$A_0, \text{г} \times \text{дм}^{-3}$	$k_c, \text{рік}^{-1}$	R^2	Прогноз концентрації, $\text{г} \times \text{дм}^{-3}$		
				2010 р.	2020 р.	2040 р.
K^+	17,05	0,0475	0,65	14,8	9,2	3,6
Na^+	60,9	0,0298	0,81	55,7	41,3	22,8
Mg^{2+}	10,7	0,0600	0,68	8,9	4,9	1,5
Cl^-	111	0,0311	0,84	101,1	74,1	39,8
SO_4^{2-}	40,6	0,0598	0,73	33,9	18,7	5,6
Загальна мінералізація	231	0,0322	0,73	209,7	152,0	79,8

Виходячи зі складу калійної руди та вміщуючих порід (табл. 5), розчинність окремих компонентів розсолу в холодній воді (0-20 °C) становить, $\text{г} \times \text{дм}^{-3}$: KCl -342, NaCl – 357, MgCl_2 – 564, K_2SO_4 – 74, Na_2SO_4 – 529, MgSO_4 – 33,7 [7]. Згідно експериментальних даних, отриманих проф. Семчуком Я.М. [6], пізніше підтверджених його учнями [2], насичений водний розчин соленосних порід Домбровського кар’єру має мінералізацію 420-430 $\text{г} \times \text{дм}^{-3}$. При цьому значення параметра $B_{\text{нас.}}$ для окремих компонентів розсолу, наведене у табл. 6, визначається виходячи зі середнього співвідношення компонентів, розрахованого за період спостережень 1967-2007 рр. (див. табл. 1).

Аналіз часової динаміки константи гідрогеостратиграфічного розподілу k_b (див. табл. 3) показує, що абсолютні значення цього параметру для іонів калію, магнію, хлору та загальної мінералізації мають тенденцію до зменшення з часом, для катіонів натрію і сульфат-аніону – збільшення. При

Таблиця 5

Склад калійної руди та вміщуючих порід Домбровського кар'єру

Мінерал	Хімічна формула	Вміст, %
Калійна руда		
Галіт	NaCl	35
Каїніт	KMgClSO ₄ ×3H ₂ O	22
Лангбейніт	K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	9,5
Сільвін	KCl	5
Кізеріт	MgSO ₄ ×H ₂ O	5,5
Полігаліт	K ₂ Ca ₂ MgSO ₄ ×2H ₂ O	4,5
Ангідрит	CaSO ₄	1,5
Шеніт	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ×6H ₂ O	≈ 1
Леоніт	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ×4H ₂ O	
Нерозчинний залишок		14
Вміщуючі породи		
Галіт	NaCl	40-50
Нерозчинний залишок		50-60

Таблиця 6

Часові параметри концентрування компонентів у придонних шарах розсолу

Компоненти розсолу	B _{нас.} , г×дм ⁻³	k _B , рік ⁻¹	R ²	Прогнозні значення коефіцієнта B, г×дм ⁻³		
				2010 р.	2020 р.	2040 р.
K ⁺	33,5	0,053	0,97	16,8	21,8	26,8
Na ⁺	100	0,036	0,96	34,9	46,2	60,8
Mg ²⁺	24,5	0,058	0,95	14,3	18,0	21,1
Cl ⁻	207	0,038	0,99	85,2	107,0	134,6
SO ₄ ²⁻	71,0	0,059	0,86	34,1	48,1	60,2
Загальна мінералізація	430	0,045	0,98	188,5	237,9	299,6

цьому динаміка константи з високою достовірністю описується експоненційною залежністю для калію і хлоридів та лінійною – для сульфатів. Достовірних залежностей зміни k_B для натрію, магнію і загальної мінералізації не виявлено. Тому для прогнозування зміни розподілу цих компонентів по глибині застосовано середнє арифметичне значення константи гідрогеостратиграфічного розподілу, яке відрізняється від граничних значень в межах 7-15 %. Для калію, хлоридів та сульфатів різниця становить 26-50 % (табл. 7). Варіації середніх значень k_B різних компонентів розсолу становлять 0,282-0,336 м⁻¹ (середнє арифметичне – 0,304 м⁻¹) та не перевищують 10 %.

Таблиця 7

Граничні величини константи гідрогеостратиграфічного розподілу, рік⁻¹

Величини	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Sum
<u>Граничні</u>						
Середнє	<u>0,259-0,497</u> 0,331	<u>0,244-0,324</u> 0,282	<u>0,266-0,326</u> 0,292	<u>0,229-0,367</u> 0,284	<u>0,135-0,424</u> 0,336	<u>0,265-0,320</u> 0,298
Відносна різниця, %	50,2	15,1	11,8	29,1	26,4	7,5

Зменшення абсолютних значень константи гідрогеостратиграфічного розподілу визначає виположування кривої зростання концентрації компонентів по глибині розсолу, тобто повільне зростання концентрації з глибиною. Така динаміка для K^+ і Cl^- може свідчити про те, що поряд із встановленням рівноваги розчинення інших компонентів розсолу і досягненням насичення, активно відбувається процес розчинення сільвіну і вилуговування хлориду калію. Нерівноважне вилуговування хлоридів натрію та калію із солепородного масиву може призвести до локальних концентрацій напруг, тріщиноутворення та блокового руйнування бортів кар'єру. Збільшення k_n з часом визначає швидке зростання концентрації компонента з глибиною та досягнення її максимального значення на невеликій глибині, тобто зменшення шару диференціації розсолу.

В цілому аналіз статистичної обробки наданих результатів дозволяє застосувати для прогнозування концентраційних характеристик розсолів Домбровського кар'єру наступне рівняння:

$$C(h,t) = A_0 e^{-k_C(t-t_1)} + (B_{нас.} - A_0 e^{-k_C(t-t_1)}) \cdot (1 - e^{-k_B(t-t_0)}) \cdot (1 - e^{-0.304h}), \quad (22)$$

де $C(h,t)$ – концентрація компонента розсолу на глибині h [м] на час t , A_0 – концентрація компонента у поверхневому шарі розсолу в 1998 р., k_C – константа швидкості самоочищення поверхневого шару розсолу, [рік⁻¹], $B_{нас.}$ – експериментально-розрахункова концентрація компоненту у насиченому розчині соленосних порід [г×дм⁻³], k_B – константа швидкості концентрування [рік⁻¹], t_0 – 1967 р. (початок експлуатації кар'єру), t_1 – 1998 р. (перше опробування вертикального розподілу компонентів у розсолі). Абсолютні значення параметрів рівняння (22) наведено у табл. 4,6.

При збереженні сучасних темпів заповнення кар'єру протягом найближчих 20 років розрахункова концентрація розсолу (загальна мінералізація) досягатиме на глибині 10-15 м 400 ± 10 г×дм⁻³ (рис. 6). Концентрація поверхневого шару розсолу становитиме 80-115 г×дм⁻³. Шар диференціації концентрацій розсолу не перевищуватиме 10-15 м, тобто при заповненні кар'єру високомінералізований розсіл створюватиме гідравлічний підпір у галечниковому водоносному горизонті, що визначатиме зростання мінералізації ґрунтових вод.

Безумовно, проведена прогнозна оцінка, що ґрунтується на обмеженій кількості наявних експериментальних даних, потребує суттєвого уточнення. Прогноз складено за середньорічними показниками, без урахування сезонних флуктуацій клімату, у тому числі повеней та підвищених опадів, унаслідок яких різко зростатиме градієнт концентрацій та площа контакту в системі “розчин-порода”, що може суттєво збільшувати обсяги вилуговування. Для уточнення екогідрогеохімічного прогнозу та побудови об'ємної (3-D) ГІС-моделі кар'єру необхідно проведення додаткових досліджень, які мають бути покладені в основу системи моніторингу зони впливу Калуш-Голинського родовища калійних солей: еколого-геохімічне опробування розсолів і донних відкладів за нерегулярною мережею по поверхні дзеркала та по профілю тіла наповнення кар'єру, обстеження незатоплених бортів кар'єру з метою виявлення несанкціонованого звалювання, складування, захоронення промислових відходів, картування території Калуш-Голинського родовища калійних солей та зони його впливу на навколишнє середовище з елементами GPS зйомки.

З іншої сторони, наведений у цій статті прогноз ґрунтується на застосуванні основних кінетичних закономірностей теорії розчинів та враховує механізм вилуговування соленосних порід Домбровського кар'єру, що відповідає даним більш як 40-річних натурних спостережень. Недостатнє розуміння фізико-хімічних та гідрогеохімічних процесів веде до хибних оцінок та пропозицій щодо стабілізації еколого-гідрогеохімічного стану кар'єру при його затопленні прісними водами.

Зокрема, твердження: “Прісна вода стане розповсюджуватися по поверхні розсолів, майже не змішуючись з ними... В інтервалі розповсюдження соленосних порід утворяться насичені розсоли, завдяки чому обвалення берегів припиняться. Верхня частина озера заповниться прісною водою” [4, стор. 28] (збережено стилістику оригіналу). Очевидно, що ці твердження є нісенітницею з позицій теорії електролітичної дисоціації, молекулярно-кінетичної теорії, суперечить основам геофізики, гідрогеології та гідрогеохімії. На жаль, наразі проект “повороту р. Сівка в кар'єр” знаходиться у стадії реалізації.

Висновки. Розширення території прояву карстово-суфозійного процесу в межах розробленого родовища калійних солей може суттєво зменшити геотехнічну стійкість покривних порід в підґрунті

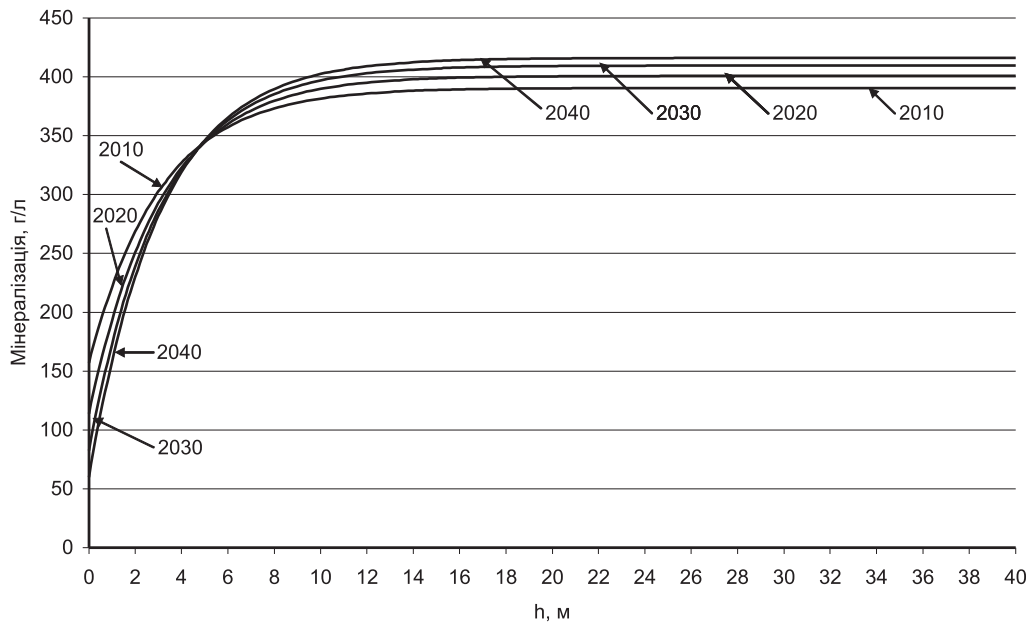


Рис. 6. Прогноз зміни загальної мінералізації розсолу з глибиною при заповненні кар'єру

гідротехнічних споруд та призвести до виникнення надзвичайних ситуацій, у т.ч. транскордонного характеру:

- прориву рідких стоків хвостосховища №1 у кар'єр;
- аварійного прориву стоку р. Сівка у кар'єр з його наступним прискореним затопленням;
- формування техногенного стоку високомінералізованих вод в басейни рр. Сівка-Лімниця-Дністер в геофільтраційній системі піщано-гравійно-галькових відкладів та карстових утворень надсольового дзеркала.

Динаміка наповнення Домбровського кар'єру без урахування витрат на випаровування та відпомповування розсолів з досить високою вірогідністю може бути апроксимована експоненційною залежністю. Водопритоки у кар'єр мають відносно врівноважений з опадами (квазістабільний) режим. Тому головним засобом подальших оцінок водно-балансового режиму кар'єру та прогнозу гідрохімічних показників вод кар'єрної водойми повинні бути системні гідравлічні, гідрометеорологічні та гідрологічні спостереження у комплексі з геолого-геофізичним та гідрохімічним моніторингом.

Враховуючи середнє молярне співвідношення компонентів протягом 1967-2008 рр., хімічний склад розсолу може бути орієнтовно представлений у вигляді формули: $\text{Na}_{10}\text{K}_2\text{Mg}_3\text{Cl}_{14}(\text{SO}_4)_2$.

Вміст важких металів у розсолі Домбровського кар'єру перевищує ГДК до 40 разів, що визначає обмеження щодо використання розсолів для виробництва мінеральних добрив.

Диференціація хімічного складу розсолу та концентрацій його компонентів спостерігається до глибини 10-15 м. Аналіз динаміки гідрогеостратиграфічного розподілу компонентів розсолу дає основу для прогнозування його хімічного складу в період наповнення кар'єру за формулою (22).

При збереженні сучасних темпів заповнення кар'єру протягом найближчих 20 років розрахункова концентрація нижніх шарів розсолу (загальна мінералізація) досягатиме на глибині 10-15 м $400 \pm 10 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$. Концентрація поверхневого шару розсолу становитиме $80-115 \text{ г} \times \text{дм}^{-3}$. Шар диференціації концентрацій розсолу не перевищуватиме 10-15 м, тобто, при заповненні кар'єру високомінералізований розсіл створюватиме гідравлічний підпір галечниковому водоносному горизонтові, що визначатиме зростання мінералізації ґрунтових вод.

Враховуючи хибні оцінки щодо стабільності природно-техногенної системи Домбровського кар'єру в умовах затоплення прісними водами поверхневого, підземного горизонтів та атмосферними опадами, проект ВАТ "ГІРХІМПРОМ" щодо консервації Домбровського кар'єру вимагає суттєвого доопрацювання.

Література

1. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання: ДСТУ 4808:2007. – [діючий від 2007-07-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 36 с.
2. Манюк О.Р. Науково-практичні засади захисту довкілля від забруднення високомінералізованими розсолами (на прикладі Калуш-Голинського родовища калійних солей): Дис. ... канд. геол. наук: 21.06.01 / Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. – Івано-Франківськ, 2008. – 125 с.
3. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М., 1990. – 64 с.
4. Проект консервації Домбровського кар'єру з рекультивацією зовнішніх відвалів № 1, № 4 та хвостосховищ № 1, № 2. – Книга 1: загальні дані: 018.001.06.000-ПЗ-01-00 / І.І. Зозуля, В.В. Ковалишин. – Львів, 2008. – 48 с.
5. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения : СанПиН № 4630-88. – [действующий от 1988-07-04]. – М. : Минздрав СССР, 1988. – 69 с.
6. Семчук Я.М. Наукові та методичні основи охорони геологічного середовища в районах розробки калійних родовищ (на прикладі Передкарпаття): Дис. ... д-ра техн. наук: 11.00.11 / Державний НДІ галургії. — Калуш, 1994. — 304 с.
7. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – Л. : Изд-во “Химия”, 1964. – Т. II. – 1168 с.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Адаменко Олег Максимович – доктор геолого-мінералогічних наук, професор, академік Академії екологічних наук України, директор Державного інституту екологічного моніторингу, професор кафедри екології ІФНТУНГ

Адаменко Ярослав Олегович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри екології ІФНТУНГ

Андрухів Ольга Степанівна – студентка спеціальності “Екологія та охорона навколишнього середовища” ІФНТУНГ

Архипова Людмила Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент кафедри екології ІФНТУНГ

Бараненко Богдан Теодорович – головний геолог ДП “Калійний завод”, ВАТ “Оріана”, м. Калуш

Горбачовський Зіновій Богданович – головний геолог ДП “Богородчанинафтогаз”, Івано-Франківська область

Дмитрук Юрій Михайлович – доктор біологічних наук, професор кафедри ґрунтознавства факультету біології, екології та біотехнології Чернівецького національного університету ім. Юрія Федковича

Долін Віктор Володимирович – доктор геологічних наук, завідувач відділом біогеохімії Інституту геохімії навколишнього середовища НАН і МНС України

Залеський Іван Іванович – кандидат геологічних наук, доцент кафедри екології факультету екології та природокористування Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне

Знак Мирослав Степанович – асистент кафедри теоретичних основ геології ІФНТУНГ

Зорін Денис Олексійович – кандидат геологічних наук, доцент кафедри екології ІФНТУНГ

Коншина Анна Олександрівна – студентка спеціальності “Екологія та охорона навколишнього середовища” ІФНТУНГ

Крижанівський Євстахій Іванович – доктор технічних наук, професор, ректор ІФНТУНГ

Кузьменко Едуард Дмитрович – доктор геолого-мінералогічних наук, професор, завідувач кафедри геотехногенної безпеки та геоінформатики ІФНТУНГ

Лопушняк Ярослав Іванович – старший викладач кафедри теоретичних основ геології ІФНТУНГ

Мандрик Олег Миколайович – кандидат технічних наук, доцент, декан інженерно-екологічного факультету ІФНТУНГ