



П.С. ПАПАРИГА, Л.І. ПІПАШ, Н.Ф. АНДРІЙЧУК, А.В. ВЕКЛЮК  
Карпатський біосферний заповідник  
м. Рахів, Закарпатська обл., 90600, Україна

### ГІДРОХІМІЧНИЙ МОНІТОРИНГ ПРИРОДНИХ ВОД ВОДНО-БОЛОТНОГО УГІДДЯ МІЖНАРОДНОГО ЗНАЧЕННЯ "ДОЛИНА НАРЦИСІВ"

Папарига П.С., Піпаш Л.І., Андрійчук Н.Ф., Веклюк А.В. **Гідрохімічний моніторинг природних вод водно-болотного угіддя міжнародного значення "Долина нарцисів"**. – Природа Карпат: науковий щорічник Карпатського біосферного заповідника та Інституту екології Карпат НАН України. – 2021. – № 1 (6). – С. 49–56.

За результатами проведених досліджень зафіксовано мінімальні, максимальні, середньорічні і середні п'ятирічні значення рН у природних водах водно-болотного угіддя міжнародного значення (ВБУ) "Долина нарцисів" упродовж 2016-2020 років та проаналізовано динаміку вмісту головних іонів сольового складу. Досліджувана територія є заповідною і характеризується незначним техногенним навантаженням, оскільки усі великі промислові підприємства-забруднювачі, які розташовані неподалік від цієї території припинили свою діяльність ще у середині дев'яностих років минулого століття. Водночас, згідно аналізу даних досліджень встановлено, що досліджувана територія є найбільш вразливою з точки зору закислення, так як природно водневий показник у пробах води із шурфів ГБС №3 вже є кислим або слабокислим та спостерігається чітка тенденція до подальшого його зниження. Із антропогенних чинників, які сприяють зниженню водневого показника води у свердловинах досліджуваної ділянки домінуючими є майже у всіх відібраних взірцях кислі, або слабокислі атмосферні опади, які тут мали місце упродовж досліджуваного періоду. Отже, на думку авторів, головний внесок у забруднення природних вод досліджуваної території забезпечують кислотні опади, які формуються над промислово-розвинутими регіонами, і які, у подальшому, переносяться атмосферними течіями на дану територію.

**Ключові слова:** природні води, хімічний склад, водневий показник, загальна мінералізація, кислі опади.

Paparyha P.S., Pipash L.I., Andriychuk N.F., Veklyuk A.V. **Hydrochemical monitoring of natural waters of the wetland of international importance "Valley of Narcissus"**

According to the results of the research, were established minimum, maximum, average and five-year average pH values in natural waters of the wetland of international importance (WII) "Valley of Narcissus" during the period of 2016-2020. The dynamics of the content of major ions of salt composition was analyzed. The study territory is a protected area and is characterized by a low man-made pressure, as all large industrial polluting enterprises, located near this territory, ceased operations since the mid-nineties of the last century. At the same time, according to the analysis of the research data, it was found that the study area is the most vulnerable in terms of acidification, as naturally water PH in samples from drillholes of GBS №3 is already acidic or slightly acidic and there is a clear tendency to further hydrogen indicator decrease. Of the anthropogenic factors, that contribute to the reduction of the hydrogen index of water in the drillholes of the study area, can be indicated the fact that in almost all samples, during the study period, dominated acidic or slightly acidic precipitations. Thus, according to the authors, the main contribution to the pollution of natural waters of the study area is provided by acid rains, which are formed over industrialized regions, and which, are further transferred by atmospheric currents to this area.

**Key words:** natural waters, chemical composition, hydrogen index (PH), general mineralization, acid precipitations.

## Природоохоронний статус та екологічний стан території дослідження

"Долина нарцисів" загальною площею 256,5 га входить до складу території Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) із 1979 року. Це найбільший у Європі за площею осередок зростання рівнинної популяції рідкісного високогірного виду – нарциса вузьколистого (*Narcissus angustifolius* Curt.), який зберігся тут із льодовикового періоду. Досліджувана територія, завдячуючи отриманому заповідному статусу, є однією з останніх мало порушених лучних заплав, які збереглися у передгір'ї Карпат із характерними для них видами флори і фауни, що містять велику частку раритетних видів. Із іншого боку, до встановлення заповідного режиму, у другій половині минулого століття тодішніми землекористувачами було проведено низку заходів спрямованих на те, щоб зробити цю одвічно заболочену територію придатною для сільськогосподарського використання. В першу чергу, було проведено вирубки старих широколистяних лісів по всій території водозбірного басейну річки Хустець, а на прилеглих територіях колишнім землекористувачем (колгоспом ім. Леніна), було проведено меліоративні роботи: прокопано мережу меліоративних каналів, прокладено дренажні труби, поглиблено та спрямовано русло річки Хустець, тощо. Проведення вище перерахованих робіт призвело до порушення гідрологічного режиму та погіршення екологічного стану урочища.

Включення цієї унікальної пам'ятки природи до складу Природно-заповідного фонду України дало надію на її збереження. Проведені КБЗ упродовж останніх десятиліть природоохоронні заходи дозволили стабілізувати ситуацію із погіршення екологічного стану урочища. Однак дані багаторічних спостережень науковців КБЗ за змінами у рослинності заповідного урочища свідчать, що існує ряд проблем, щодо збереження: зміна гідрологічного режиму, заростання лук деревно-чагарниковою рослинністю, припинення сінокосіння, глобальні

кліматичні зміни, кислотні атмосферні опади, витоптування під час масового фотографування відвідувачів, тощо. Для вирішення цих проблем, починаючи з 2008 року науковим відділом КБЗ було розроблено і впроваджено в дію ряд програм з моніторингу і подальшого відновлення гідрологічного режиму у лучно-болотних екосистемах "Долини нарцисів" (Літопис Природи, 2009). Зокрема, відповідно до програми досліджень, на меліоративних каналах було влаштовано низку (3 шт.) науково-дослідних гідрологічно-ботанічних стаціонарів (ГБС) з вивчення динаміки видового складу і структури фітоценозу, в залежності від підняття рівня ґрунтових вод. Кожен науковий полігон складався із гідрорегуляційного шлюзу, серії свердловин (4 шт.) для спостереження за рівнем ґрунтових вод, які розташовані перпендикулярно до створу шлюзу та облікових ділянок для спостереження за динамікою видового складу та структурою фітоценозу, які розміщені біля кожної із свердловин. Окрім моніторингу фізичних показників у водах свердловин та водотоків, забезпечено і моніторинг динаміки їх гідрохімічних параметрів, отримані результати яких і будуть розглянуті у даній публікації.

## Матеріали та методика дослідження

Джерелом аналітичних досліджень були дані про хімічний склад природних вод території Долини нарцисів із свердловин науково-дослідного стаціонару, меліоративного каналу та річки Хустець за 2016–2020 рр. Лабораторно-аналітичний метод використовували для визначення показників у пробах природних вод за загальноприйнятими методиками. Відбір проб води на проведення гідрохімічного складу проводився у основні гідрологічні фази у заздалегідь підготовлений хімічно інертний посуд об'ємом 2 дм<sup>3</sup>. Після відбору, проби транспортувалися до хімлабораторії КБЗ та були проаналізовані на вміст головних іонів сольового складу: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> в мг/дм<sup>3</sup>, згідно стандартних методик. Показник РН вимірювали електрометричним методом за

допомогою приладу РН-150. Середні значення показника рН за рік виводилось в залежності від кількості відборів проб. Всі прилади, що використовувались при аналітичних роботах, проходили процедуру щорічної державної повірки. Для характеристики гідрохімічних особливостей досліджуваних вод ми користувались класифікацією О.А. Альокіна, згідно якої клас води визначався за переважаючими аніонами, група – за переважаючими катіонами, а тип води – за співвідношенням між іонами в еквівалентах (Харченко та ін., 1999).

Екологічну оцінку якості води проводили згідно "Методики екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями" (Харченко та ін., 1999).

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Місцем відбору проб слугувала територія природоохоронного науково-дослідного відділення (ПНДВ) Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) "Долина нарцисів", яка розташована у межах Хустсько-Солотвинської котловини, є північно-східним відгалуженням Паннонської низовини, що й обумовлює її клімат, який можна охарактеризувати як теплий і вологий. За даними гідрометеопоста КБЗ (Літопис природи, 2016–2020) у цьому регіоні переважаючими є західні, східні та північно-східні вітри. Клімат помірний, переважають процеси переносу атлантичних повітряних мас, середньорічна температура повітря тут становить 9,5<sup>0</sup>С, січня – (-1,6<sup>0</sup>С), липня – 20,9<sup>0</sup>С. Річна сума опадів становить близько 1000 мм. Вологість повітря зазвичай висока, в середньому за рік вона становить 78%. Товщина снігового покриву досягає висоти від 5 до 10 см.

Рельєф території ВБУ переважно рівнинний з окремими грядо-горбистими підвищеннями та зниженнями різноманітних форм. Ґрунтовий покрив Долини нарцисів має мозаїчну структуру. По периметру ВБУ, особливо у західній його частині, переважають легко- та середньо суглинкові дерново-

буроземні глеюваті ґрунти. У центральній частині об'єкта переважають легко- та середньо глинисті дерново-глеєві ґрунти, а у понижених, заболочених ділянках рельєфу – алювіальні мулуваті-болотні та торфувато-глеєві ґрунти. У східній частині периметру ВБУ на давньому алювії передгір'їв сформувались слабо- та глибоко-дерново-буроземні глеюваті ґрунти, які є незначними за площею (Бундзяк, 2009).

Гідрохімічний моніторинг природних вод на гідрологічно-ботанічному стаціонарі (ГБС) № 3 започатковано у 2016 році. У таблицях 1-2 наведено дані мінімальних, максимальних та середніх значень водневого показника у природних водах та їх хімічного складу за період 2016–2020 років. На рисунках 1-7 представлена динаміка середньорічних показників рН у природних водах за останні п'ять років. Всього за цей період було проаналізовано більше сотні разових та середніх проб природних вод.

Вода у досліджуваних об'єктах прісна. Загальна мінералізація становила 12,0-293,0 мг/дм<sup>3</sup> і не виходила за межі першої найнижчої категорії якості – "гіпогалінні" класу "прісні води".

Показники величин мінералізації та іонного складу води, їх співвідношення, суми іонів, концентрація іонів водню та деякі інші є звичайними, властивими всім водним екосистемам інгредієнтами. Їх концентрація може змінюватись внаслідок життєдіяльності живих організмів, господарської діяльності людини та абіотичних факторів (Харченко та ін., 1999).

Як свідчать результати досліджень, в іонному складі домінує: серед аніонів – НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>, вміст якого коливався від 2,5 до 199,8 мг/дм<sup>3</sup>; серед катіонів – Са<sup>2+</sup> (0,6–52,1 мг/дм<sup>3</sup>), у залежності від ступеня мінералізації. Тобто, за іонним складом, у всіх випадках, вода є гідрокарбонатно – кальцієвого типу. Досліджувані води у шурфах ГБС №3 за співвідношенням іонів можуть бути віднесені, переважно, до першого і другого (I-II) типу, а у водотоках (меліоративний ка-

Таблиця 1. Результати гідрохімічних досліджень в урочищі Долина нарцисів (2016-2020 рр.)\*

Інгредієнт	річка Хустець, гідропост	меліоративний канал, шлюз № 3	шурф 3.1	шурф 3.2	шурф 3.3	шурф 3.4	опади
РН	<u>5,90-7,65</u> 6,98	<u>5,90-7,58</u> 6,68	<u>5,11-6,20</u> 5,86	<u>4,91-6,08</u> 5,52	<u>4,78-7,50</u> 5,68	<u>5,50-6,73</u> 5,91	<u>4,18-6,14</u> 5,27
Жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	<u>1,97-3,15</u> 2,62	<u>0,92-3,10</u> 2,12	<u>0,50-1,15</u> 0,77	<u>0,30-0,90</u> 0,64	<u>0,30-1,58</u> 0,78	<u>0,40-0,85</u> 0,59	
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>24,8-52,1</u> 36,6	<u>17,2-40,0</u> 28,2	<u>6,0-17,6</u> 10,2	<u>4,8-11,6</u> 8,6	<u>4,4-17,2</u> 10,2	<u>5,0-17,2</u> 8,7	<u>0,6-3,4</u> 1,8
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>1,2-14,0</u> 9,2	<u>0,7-15,8</u> 7,9	<u>0,7-4,9</u> 2,4	<u>0,7-3,9</u> 2,5	<u>1,0-8,8</u> 3,3	<u>0,7-3,6</u> 1,9	відс.
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>1,1-11,1</u> 7,1	<u>0,9-6,5</u> 2,9	<u>2,0-8,0</u> 4,2	<u>1,5-6,2</u> 3,1	<u>1,3-5,0</u> 3,1	<u>1,3-4,9</u> 3,3	<u>2,4-7,9</u> 4,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>95,2-199,8</u> 144,2	<u>52,0-176,4</u> 114,5	<u>29,2-76,2</u> 46,6	<u>16,6-55,8</u> 36,5	<u>15,2-69,8</u> 42,1	<u>24,4-52,0</u> 35,9	<u>2,5-14,0</u> 8,1
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>4,3-10,1</u> 8,2	<u>1,8-3,4</u> 2,6	<u>1,8-2,8</u> 2,0	<u>1,8-2,6</u> 1,9	<u>1,8-2,7</u> 2,0	<u>1,8-2,4</u> 1,9	<u>1,1-4,7</u> 2,2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>6,6-25,4</u> 17,2	<u>8,2-18,5</u> 13,4	<u>2,0-8,2</u> 5,6	<u>1,9-8,5</u> 5,2	<u>2,0-10,6</u> 6,0	<u>2,5-8,5</u> 5,1	<u>1,2-5,0</u> 3,4
Загальна мінералізація, мг/дм <sup>3</sup>	<u>159-293</u> 223	<u>84-243</u> 170	<u>45-114</u> 72	<u>27-88</u> 58	<u>26-111</u> 67	<u>38-84</u> 55	<u>12-30</u> 20
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	<u>1,0-3,0</u> 2,4	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	
Fe заг, мг/дм <sup>3</sup>	< 0,3	< 0,3					
Індекс	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>III</sub> <sup>Ca</sup>	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>III</sub> <sup>Ca</sup>	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>I</sub> <sup>Ca</sup>	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>I</sub> <sup>Ca</sup>	C <sub>III</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>I</sub> <sup>Ca</sup> C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup>	C <sub>II</sub> <sup>Ca</sup> , C <sub>I</sub> <sup>Ca</sup>	

Примітка: \* – в чисельнику наведені мінімальні та максимальні значення результатів аналізу за рік; у знаменнику – середні значення.

нал, р. Хустець) – до другого або третього (II-III) типів (табл. 1). Відповідно склад досліджуваних вод відповідає індексам C<sub>I</sub><sup>Ca</sup>, C<sub>II</sub><sup>Ca</sup> та C<sub>III</sub><sup>Ca</sup>. Третій тип є свідченням певного її забруднення.

Вміст NO<sub>3</sub><sup>-</sup> не перевищував 3,0 мг/дм<sup>3</sup>, що є в межах норми. Гранично-допустима концентрація (ГДК) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < 40 мг/дм<sup>3</sup>.

Іон Mg<sup>2+</sup> по вмісту в сольовому складі займає друге місце після кальцію. Кількість його змінювалась в межах від 0,7 до 14,0 мг/дм<sup>3</sup>. Максимальне значення визначено в р. Хустець.

Іон SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> займає друге місце після HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. У досліджуваних водах вміст його коливався від 1,2 до 25,4 мг/дм<sup>3</sup>.

Загальна жорсткість води здебільшого обумовлена наявністю розчинних сполук кальцію та магнію і змінюється в залежності від сезону року та типу ґрунтоутворюючих порід, з яких складається басейн водозабору. При жорсткості до 4 мг-екв/л вода вважається м'якою. У всіх відібраних пробах вода була м'якою (заг. жорсткість 0,3-3,15 мг-екв/л).

За забрудненістю компонентами сольового складу, хлоридами та сульфатами, всі проаналізовані води належать до категорії 1 (Cl<sup>-</sup> < 20 мг/дм<sup>3</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < 50 мг/дм<sup>3</sup>). Загалом вміст нітратів, сульфатів та хлоридів у жодному разі не перевищував ГДК для водойм рибогосподарського водокористування.

Таблиця 2. Динаміка середньорічних значень показника рН досліджуваних водних об'єктів в ур. Долина нарцисів (2016-2020 рр.)

Об'єкти	Роки	2016	2017	2018	2019	2020
	р. Хустець		7,10	7,15	6,80	6,90
меліоративний канал (шлюз № 3)		6,90	6,96	6,59	6,70	6,73
шурф 3.1		6,11	6,13	5,28	5,34	5,63
шурф 3.2		6,06	5,54	5,28	5,30	5,10
шурф 3.3		5,41	5,76	5,38	5,28	5,00
шурф 3.4		5,96	6,12	5,55	5,27	5,48
опади		5,29	5,38	5,08	5,24	5,37

Згідно отриманих даних (табл. 2) в усіх зразках досліджуваних вод шурфів ГБС №3 спостерігалось незначне зниження рН протягом досліджуваного періоду.

Середньорічні значення рН свідчать, що вода у шурфах мала здебільшого кислу або близьку до слабкислої реакцію. Низькі значення рН спричинені низкою природних і антропогенних чинників. Зокрема, це алювіальні мулувато-болотні та торфувато-глеїлові ґрунти, які сформувалися у понижених заболочених ділянках рельєфу, де, власне, і розташовані об'єкти досліджень, та майже у всіх відібраних взірцях кислі, або слабкислі атмосферні опади (табл. 1-2; рис. 1), які тут мали місце упродовж досліджуваного періоду. Мінімальне значення – 4,78 од. визначено у пробі шурфу № 3.3 відібраній після проходження значних опадів з відповідним найнижчим водневим показником – 4,18 (табл. 1). Варто зауважити, що тоді ж спостерігалось і збільшення сульфатів у

пробах досліджуваних вод. Отже, досліджувана територія є найбільш вразливою з точки зору закислення, так як природно водневий показник у пробах води із шурфів ГБС №3 є вже кислим або слабкислим, що й видно на рисунках 3-6.

Згідно отриманих даних (табл. 1-2) у досліджуваних водах р. Хустець та меліоративного каналу середньорічні та середні багаторічні значення водневого показника не відхилялися від допустимої норми (6,5-8,5 од. рН). І лише у окремих поодиноких випадках (табл. 1), після значних зливових кислих (рН – 4,18) дощів були зафіксовані значення водневого показника менше 6,5, які не вплинули на значення середніх багаторічних показників (табл. 1). Отже, середньорічні та середні багаторічні значення рН свідчать, що вода у досліджуваних водотоках мала нейтральну реакцію (рис. 2-7). Тобто, водневий показник у жодному разі не виходив за межі норми (рН від 6,5 до 8,5).

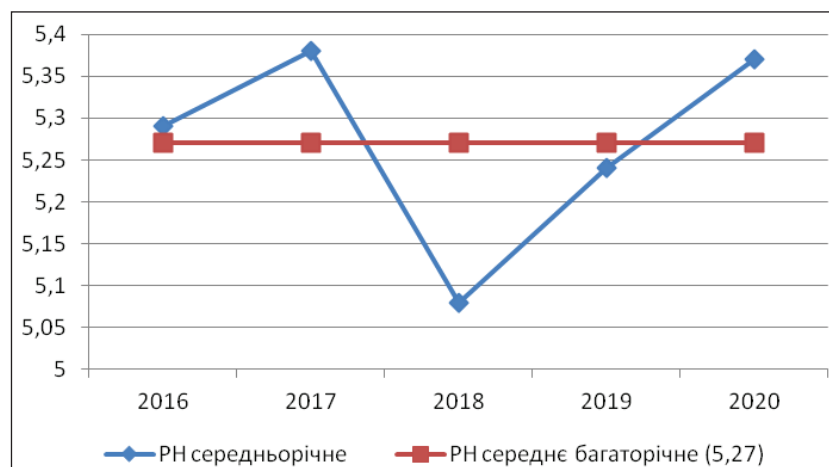


Рис. 1. Динаміка середньорічних рН опадів в урочищі Долина нарцисів за 2016-2020 рр.



Рис. 2. Динаміка середньорічних рН у меліоративному каналі (шлюз № 3) за 2016-2020 рр.



Рис. 3. Динаміка середньорічних рН води в шурфі 3.1, ГБС № 3 за 2016-2020 рр.

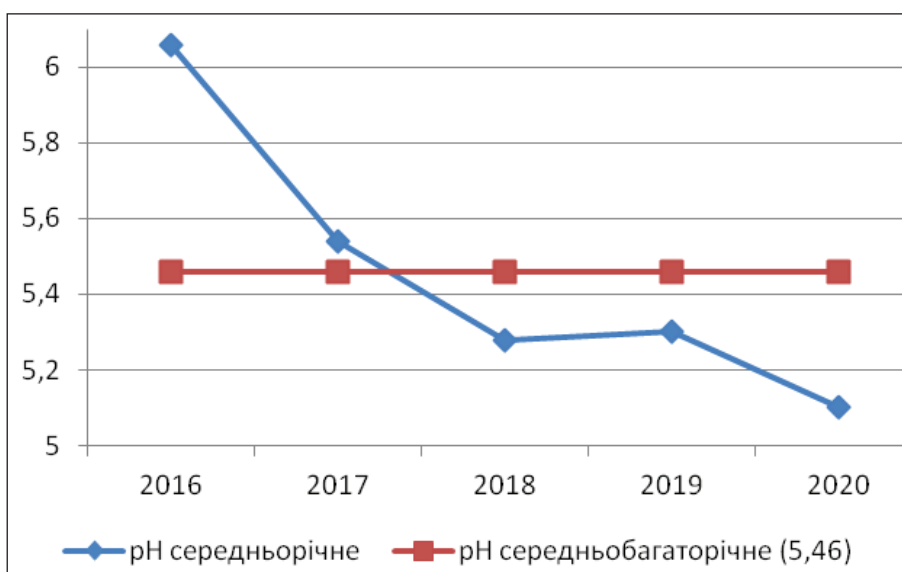


Рис. 4. Динаміка середньорічних рН води в шурфі 3.2, ГБС № 3 за 2016-2020 рр.



Рис. 5. Динаміка середньорічних рН води в шурфі 3.3, ГБС № 3 за 2016-2020 рр.



Рис. 6. Динаміка середньорічних рН води в шурфі 3.4, ГБС № 3 за 2016-2020 рр.

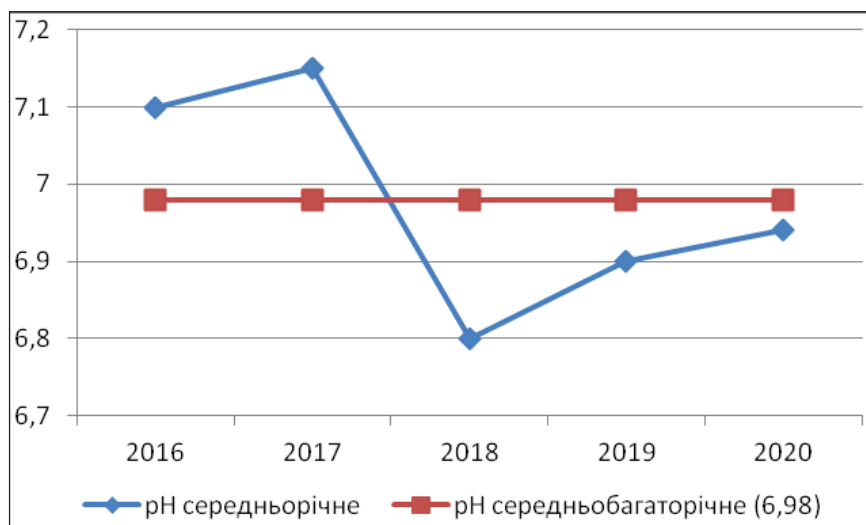


Рис. 7. Динаміка середньорічних рН води в р. Хустець (гідропост) за 2016-2020 рр.

## Висновки

Аналіз отриманих даних гідрохімічного моніторингу природних вод території водно-болотного угіддя міжнародного значення (ВБУ) "Долина нарцисів" за період 2016-2020 рр. дозволив визначити сучасний гідрохімічний стан водних об'єктів та визначити тенденції щодо його подальшої динаміки. За результатами досліджень встановлено, що водотоки (меліоративний канал та р. Хустець) на території ВБУ "Долина нарцисів" є чистими і можуть слугувати еталоном при проведенні порівняльного аналізу у водотоках на антропогенно-порушених територіях. Незначне коливання показника рН та деяких показників макрокомпонентного складу води у досліджуваних водотоках спостерігається тільки в період весняного сніготанення, або в період довготривалих зливових кислотних дощів. Якщо проаналізувати попередні дослідження мікрокомпонентного та макрокомпонентного складу снігового покриву найвищих гірських вершин території КБЗ (Жовинський, Крюченко, Папарига, 2019,

Крюченко, Жовинський, Папарига, 2019) то можна припустити, що ці незначні коливання гідрохімічних показників можуть бути спричинені транскордонними переносами забруднюючих речовин повітряними течіями із сусідніх промислово-розвинутих регіонів.

За результатами досліджень встановлено, що низькі значення рН у шурфах досліджуваної ділянки можуть бути спричинені низкою природних і антропогенних чинників. Зокрема, це алювіальні мулувато-болотні та торфувато-глейові ґрунти, які сформувалися у пониженнях, заболочених ділянках рельєфу, де власне і розташовані об'єкти досліджень, які вже природно мають кислу реакцію і впливають на рН води у свердловинах. Із антропогенних чинників, які сприяють зниженню водневого показника води у шурфах досліджуваної ділянки домінують є кислотні, або слабкокислі атмосферні опади, які зафіксовано майже у всіх відібраних взірцях опадів (табл. 1-2 та рис. 1), які тут мали місце упродовж досліджуваного періоду.

Бундзяк Й.Й. Ґрунти // Літописи природи Карпатського біосферного заповідника. – Рахів, 2009. – Том. 33. – С. 132–138.

Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Техногенне забруднення снігового покриву гірських вершин Карпатського біосферного заповідника // Геохімія та рудоутворення, 2019. – С. 17–29.

Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Еколого-геохімічний моніторинг снігу гірських вершин території Карпатського біосферного заповідника // Збірник тез наукової конференції, присвяченої 50-річчю Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка (14-16 травня 2019 р.). – С. 126–130.

Літописи природи Карпатського біосферного заповідника. – Рахів, 2009, 2016–2020 рр.

Харченко Т.А. Гідроекологічний стан басейну Тиси / [Т.А. Харченко, А.В. Ляшенко, М.О. Овчаренко та ін.]. – Київ, 1999. – 152 с.