

УДК [639.311:631.82/.85]:556.54
© 2017

*Дерень О. В., кандидат сільськогосподарських наук,
завідувач лабораторії кормів і годівлі риб, с.н.с. Інституту рибного господарства НААН,
Добрянська О. П., м.н.с. сектору гідрохімічних та гідробіологічних досліджень
Львівської дослідної станції ІРГ НААН,
Кориляк М. З., м.н.с. лабораторії кормів і годівлі риб Львівської дослідної станції ІРГ НААН,
Батуревич О. О., аспірант Інституту рибного господарства НААН
(науковий керівник – кандидат сільськогосподарських наук О. В. Дерень)*

ВПЛИВ МІНЕРАЛІВ ВУЛКАНІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА ХІМІЧНИЙ СКЛАД СТАВОВОЇ ВОДИ

Рецензент – кандидат біологічних наук Ю. М. Ситник

У роботі наведено результати впливу мінералів вулканічного походження (анальциму, бентоніту та сапоніту) на основні хімічні показники ставової води з підвищеним вмістом кальцію і сульфатів, що додатково забруднена нітритами. Встановлено сорбуючі властивості всіх досліджуваних мінералів з точки зору зниження концентрації амонійного азоту. Використання сапоніту і бентоніту забезпечує зниження концентрації фосфору у воді та підвищення лужності. Анальцим і сапоніт доцільно використовувати з метою підвищення вмісту магнію та зниження вмісту кальцію у воді.

Ключові слова: мінерали вулканічного походження, бентоніт, сапоніт, анальцим, гідрохімічний режим, сорбуючі властивості.

Постановка проблеми. Розведення риби в штучних водоймах і ставах, в яких, як правило, застосовується інтенсивна форма ведення господарства, тісно пов'язане з проблемою забруднення води органічними речовинами та азотними сполуками, утвореними в процесі життєдіяльності гідробіонтів [9]. Зазвичай забруднення водойм рибогосподарського призначення відбувається двома способами: природним шляхом (продуктами життєдіяльності риб, залишками корму тощо) та через вплив техногенних чинників (стоки з полів, скидні води тощо). Тому з кожним роком зростає актуальність пошуку нових, екологічно безпечних рішень для знешкодження різних видів забруднень водного середовища.

Аналіз основних досліджень і публікацій, у яких започатковано розв'язання проблеми. Стави, що інтенсивно експлуатуються, зазвичай переходять у категорію гіпертрофних, тобто сильно забруднених водойм. Для них характерна мала прозорість води, значна біомаса фітопланктону, висока концентрація зважених речовин. У таких водоймах відбувається накопичення шкідливих для риб продуктів анаеробного розпаду [7].

Важливим завданням рибоводів у сучасних умовах є дотримання оптимальних умов середовища вирощування для забезпечення оптимального росту і розвитку риби. Основні хімічні показники водного середовища не повинні перевищувати затверджених нормативами гранично допустимих концентрацій.

Є велика кількість як традиційних, так й інноваційних методів та засобів вирішення даної проблеми [12], але слід наголосити, що особливо важливим є застосування економічно вигідних засобів, які не спричиняють суттєвого антропогенного навантаження на екосистему. Ефективним у даному аспекті може бути використання мінералів вулканічного походження, враховуючи їх сорбуючі властивості [11, 8].

На території України є велика кількість покладів мінералів вулканічного походження (анальцим, бентоніт, сапоніт), які є сорбентами каркасної структури [10]. Даним мінералам властиві іонообмінні та адсорбційні властивості, що дає змогу їх характеризувати як селективні іонообмінні та молекулярні «сита» [3]. Відомим є використання природних цеолітів для обезфторювання води [13] і видалення радіонуклідів [6]. Також мінерали вулканічного походження добре сорбують іони важких металів та іони амонію [4]. Крім того відомо, що під час контакту кліноптилоліту з водою в результаті іонного обміну між твердою і водною фазами спостерігається збагачення води іонами кальцію [2].

Проте описані вище дослідження є фрагментарними і дають часткове уявлення про вплив найбільш поширених на території України видів мінералів вулканічного походження на основні гідрохімічні показники рибогосподарських водойм. Тому актуальним є дослідження їх впливу на хімічний склад води ставів, а відповідно до цього – порівняльна характеристика та визначення оптимальних норм використання.

СІЛЬСЬКЕ ГОСПОДАРСТВО. ТВАРИННИЦТВО

Мета досліджень полягала у визначенні порівняльної характеристики впливу мінералів вулканічного походження на хімічний склад ставової води з підвищеним вмістом кальцію і сульфатів, що додатково забруднена нітритами внаслідок проведення інтенсифікаційних заходів із вирощування риби.

Завданням дослідження було встановити зміни основних хімічних показників води при внесенні різних концентрацій досліджуваних мінералів вулканічного походження з сорбуючими властивостями.

Матеріали і методи досліджень. Дослідження проведено в умовах Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН Городоцького р-ну Львівської області. Здійснено лабораторні випробування, в яких використано природні мінерали вулканічного походження анальцим, бентоніт та сапоніт. Експериментальні роботи проводили в умовах басейнів, які було наповнено водою з вирощувальних ставів. У даних ставах риба вирощувалася за високої щільності посадки, тому вода була забрудненою нітритами. Проведено три експерименти з дворазовою повторністю та здійснено усереднення отриманих результатів. У першому експерименті сформовано три дослідних і контрольну групи, із внесенням анальциму в дослідні басейни з розрахунку 100, 200 і 400 кг/га.

В другому і третьому експериментах сформовано чотири дослідних і контрольну групи із внесенням бентоніту і сапоніту в дослідні басейни з розрахунку 200, 400, 800 і 1200 кг/га. В басейнах не здійснювали водообмін.

Відбір проб для хімічного аналізу води здійснювали через 6 годин після внесення мінералів. Їх обробку в лабораторії проводили за загальноприйнятими методиками [1]. Якість води оцінювали згідно з загальними вимогами та нормами у рибництві [5].

Результати досліджень. Дослідження впливу анальциму на хімічний склад води представлено в таблиці 1. Слід зазначити, що вміст кальцію і сульфатів перевищував нормативні значення, що є характерним для джерела водопостачання. Вода була суттєво забруднена нітритами, тому і в басейнах ці значення були високими, більші за нормативні.

Встановлено, що лужність води, і відповідно, вміст гідрокарбонатів поступово знижується в каскаді басейнів зі збільшенням кількості внесення анальциму, тобто за рахунок цього повинна проходити адсорбція солей кальцію та магнію, які зв'язані з аніонами слабих кислот. Проте в даному випадку кількість магнію зростає, що вимагає додаткового дослідження.

1. Результати гідрохімічних досліджень за внесення анальциму (усереднене значення, n=2)

| Показники | Контроль | Дослід 1 100 кг/га | Дослід 2 200 кг/га | Дослід 3 400 кг/га | Нормат. значення |
|--|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| pH середовища | 7,6 | 7,5 | 7,6 | 7,6 | 7,0–8,5 |
| Перманганат. окиснюв., мгО/л | 4,9 | 6,3 | 7,9 | 5,6 | 15,0 |
| Лужність, мг-екв/л | 4,26 | 4,42 | 4,42 | 4,32 | 3,0–6,0 |
| Гідрокарбонати, НСО ₃ ⁻ , мг/л | 260,1 | 269,6 | 269,6 | 263,5 | 300–400 |
| Нітрити, NO ₂ ⁻ , мгN/л | 0,187 | 0,175 | 0,175 | 0,150 | 0,1 |
| Амонійний азот, NH ₄ ⁺ , мгN/л | 0,58 | 1,02 | 0,50 | 0,32 | 2,0 |
| Мінеральний фосфор, PO ₄ ³⁻ , мгP/л | 0,028 | 0,028 | 0,01 | 0,015 | 0,5 |
| Твердість заг., мг-екв/л | 5,4 | 5,4 | 5,2 | 5,1 | 3–7 |
| Кальцій, Ca ²⁺ , мг/л | 84,6 | 90,0 | 86,4 | 84,6 | 40–60 |
| Магній, Mg ²⁺ , мг/л | 14,6 | 10,9 | 10,9 | 10,9 | до 30 |
| Хлориди, Cl ⁻ , мг/л | 20,9 | 20,4 | 20,6 | 21,0 | 50–70 |
| Сульфати, SO ₄ ²⁻ , мг/л | 68,0 | 68,0 | 68,4 | 67,2 | 50–70 |
| Σ K ⁺ , Na ⁺ , мг/л | 21,8 | 25,8 | 30,8 | 21,8 | до 120 |
| Мінералізація заг., мг/л | 470,0 | 485,2 | 486,6 | 471,2 | 300–1000 |

СІЛЬСЬКЕ ГОСПОДАРСТВО. ТВАРИННИЦТВО

Кількість кальцію знижується, проте показник в усіх варіантах перевищує нормативне значення. Вміст нітритів дещо зростає відносно контролю, проте це можна пов'язати з тим, що в басейнах не було водообміну, при цьому не спостерігається тенденції відповідно до кількості внесення анальциму. За внесення анальциму амонійний азот зменшується відносно контролю, що може свідчити про його сорбційну здатність. Різниця між контрольним і дослідними варіантами за вмістом мінерального фосфору практично не відмічено, тобто вміст фосфатів знижувався шляхом їх осадження. Твердість води, кількість хлоридів і сульфатів та мінералізація практично не змінювалися відносно контролю.

У таблиці 2 представлено усереднені результати повного хімічного аналізу води за внесення бентоніту. Встановлено, що рН середовища зсувається в лужну область, що є позитивним під час вирощування риби. Лужність та твердість води, і відповідно, вміст гідрокарбонатів практично не змінюються під впливом мінералу незалежно від його кількості. Разом із цим зростає

вміст кальцій-іонів. Це можна пояснити будовою бентоніту, який містить у своєму складі іони кальцію та магнію. Вміст магнію при цьому знижується.

Внесення різних концентрацій бентоніту практично не впливає на вміст нітритного та нітратного азоту. Відмічено значне зниження концентрації амонійного азоту під дією бентоніту, який, ймовірно, адсорбується на поверхні мінералу. В разі внесення бентоніту з розрахунку 1200 мг/га, кількість амонійного азоту зменшується в 10 разів у порівнянні з контролем, що свідчить про високий рівень сорбуючої здатності.

Спостерігається також поступове зниження в воді дослідних варіантів мінерального фосфору, тобто фосфатів, які, ймовірно, також адсорбуються сорбентом: від 0,33 мгР/л у контролі до 0,10 мгР/л у варіанті з найвищою кількістю внесення мінералу.

Інші показники, що характеризують якість води, практично не змінювалися за внесення бентоніту.

2. Результати гідрохімічних досліджень за внесення бентоніту (усереднене значення, n=2)

| Показники | Контроль | Дослід 1 200 кг/га | Дослід 2 400 кг/га | Дослід 3 800 кг/га | Дослід 4 1200 кг/га | Нормат. значення |
|--|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| рН середовища | 7,5 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,7 | 7,0–8,5 |
| Перманганат. окиснюв., мгО/л | 10,2 | 10,3 | 10,1 | 10,0 | 10,1 | 15,0 |
| Лужність, мг-екв/л | 5,8 | 5,8 | 5,8 | 5,8 | 5,7 | 3,0–6,0 |
| Гідрокарбонати, НСО ₃ ⁻ , мг/л | 355,3 | 352,1 | 352,1 | 355,3 | 352,1 | 200–400 |
| Нітрити, NO ₂ ⁻ , мгN/л | 0,153 | 0,151 | 0,154 | 0,147 | 0,157 | 0,1 |
| Амонійний азот, NH ₄ ⁺ , мгN/л | 0,35 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,03 | 2,0 |
| Нітратний азот, NO ₃ ⁻ , мгN/л | 2,0 | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | до 2,0 |
| Мінеральний фосфор, PO ₄ ³⁻ , мгР/л | 0,33 | 0,17 | 0,12 | 0,09 | 0,10 | 0,5 |
| Залізо заг., мг/л | 0,02 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 1,0 |
| Твердість заг., мг-екв/л | 5,6 | 5,5 | 5,8 | 5,7 | 5,8 | 3–7 |
| Кальцій, Са ²⁺ , мг/л | 84,6 | 91,8 | 88,2 | 88,2 | 90,5 | 40–60 |
| Магній, Mg ²⁺ , мг/л | 18,9 | 17,18 | 15,32 | 16,4 | 15,86 | до 30,0 |
| Хлориди, Cl ⁻ , мг/л | 17,3 | 17,2 | 17,3 | 17,3 | 17,2 | 50–70 |
| Сульфати, SO ₄ ²⁻ , мг/л | 90,4 | 92,4 | 91,2 | 93,6 | 92,8 | 50–70 |
| Σ K ⁺ , Na ⁺ , мг/л | 60,25 | 66,75 | 57,5 | 62,0 | 57,5 | до 120 |
| Мінералізація заг., мг/л | 627,2 | 634,8 | 625,6 | 632,9 | 626,5 | 300–1000 |

СІЛЬСЬКЕ ГОСПОДАРСТВО. ТВАРИННИЦТВО

Результати досліджень із внесенням різних кількостей сапоніту ілюструє таблиця 3. Можна зауважити незначний зсув кислотно-основної рівноваги в лужну область під час внесення сапоніту. На перманганатну окиснюваність органічних сполук мінерал не впливає. Лужність та твердість води, і відповідно, вміст гідрокарбонатів практично не змінюються під впливом мінералу незалежно від його концентрації. Знижується вміст кальцію і зростає вміст магнію.

Сапоніт не сприяє зниженню концентрації нітритів у дослідній воді. Слід відмітити зниження концентрації амонійного азоту в 6 разів, в порівнянні з контролем, який, ймовірно, адсорбується на поверхні мінералу.

Спостерігається поступове зниження в дослідній воді мінерального фосфору, тобто фосфатів, які також адсорбуються сапонітом: від 0,4 мгР/л у контролі до 0,08 мгР/л у варіанті з найвищою кількістю внесення мінералу. Концентрація хлорид- та сульфат-іонів не змінювалася під дією сапоніту.

Аналізуючи отримані результати експериментальних робіт, у першу чергу слід зазначити, що всі досліджувані добавки виявляють властивість до нейтралізації амонійного азоту у воді. Бен-

ніт і сапоніт виявляють значно кращі сорбційні властивості щодо амонійного азоту, порівняно з анальцимом. Це може бути пов'язане з тим, що в порівнянні з двома іншими мінералами, анальцимом є менш пористим.

Встановлено позитивний вплив бентоніту та сапоніту на поступове зниження рівня мінерального фосфору відповідно до збільшення концентрації даних добавок у воді. За внесення анальциму вміст фосфору знижується лише в концентрації 100 кг/га, а в інших – практично не змінюється.

Встановлено, що рН середовища за внесення бентоніту та сапоніту зсувається в лужну область, що є позитивним під час вирощування риби. За внесення анальциму даний показник залишається незмінним.

Крім сорбційних властивостей, визначено, що дані мінерали по-різному виявляють іонообмінні властивості. Анальцимом і сапоніт активно віддають молекули Mg^{2+} , за рахунок чого його вміст у воді дослідних варіантів підвищується. За внесення бентоніту вміст магнію у воді навпаки зменшується, що вимагає додаткової експериментальної перевірки.

3. Результати гідрохімічних досліджень за внесення сапоніту (усереднене значення, n=2)

| Показники | Контроль | Дослід 1 200 кг/га | Дослід 2 400 кг/га | Дослід 3 800 кг/га | Дослід 4 1200 кг/га | Нормат. значення |
|--|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------|
| рН середовища | 7,4 | 7,5 | 7,5 | 7,6 | 7,6 | 7,0–8,5 |
| Перманганат. окиснюв., мгО/л | 10,1 | 9,9 | 10,2 | 10,3 | 10,2 | 15,0 |
| Лужність, мг-екв/л | 4,1 | 4,1 | 4,0 | 4,3 | 4,2 | 3,0–6,0 |
| Гідрокарбонати, HCO_3^- , мг/л | 248,9 | 248,6 | 242,6 | 261,3 | 255,0 | 200–400 |
| Нітрити, NO_2^- , мгN/л | 0,128 | 0,114 | 0,137 | 0,149 | 0,127 | 0,100 |
| Амонійний азот, NH_4^+ , мгN/л | 0,49 | 0,09 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 2,0 |
| Мінеральний фосфор, PO_4^{3-} , мгР/л | 0,4 | 0,17 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,5 |
| Залізо заг., мг/л | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 1,0 |
| Твердість заг., мг-екв/л | 4,8 | 4,7 | 4,8 | 4,8 | 4,8 | 3–7 |
| Кальцій, Ca^{2+} , мг/л | 66,0 | 52,5 | 53,0 | 54,5 | 54,0 | 40–60 |
| Магній, Mg^{2+} , мг/л | 17,3 | 24,9 | 26,2 | 25,5 | 24,9 | до 30 |
| Хлориди, Cl^- , мг/л | 13,9 | 13,9 | 13,1 | 13,9 | 15,1 | 50–70 |
| Сульфати, SO_4^{2-} , мг/л | 91,5 | 91,5 | 92,4 | 92,7 | 91,9 | 50–70 |
| $\Sigma K^+, Na^+$, мг/л | 40,8 | 41,9 | 35,4 | 45,7 | 43,7 | до 120 |
| Мінералізація заг., мг/л | 478,3 | 473,5 | 462,4 | 493,6 | 484,4 | 300–1000 |

Обернена тенденція відмічена за вмістом кальцію у воді: за внесення анальциму і сапоніту його вміст знижується, бентоніту – зростає. Зниження вмісту кальцію у воді є важливим для даного господарства, адже його вміст у джерелі водопостачання значно перевищує нормативне значення.

Висновки:

1. Встановлено доцільність використання мінералів вулканічного походження (сапоніту, цеоліту та бентоніту) з метою очищення води рибогосподарського призначення від органічних та мінеральних забруднювачів.

2. Рекомендовано використовувати досліджувані добавки з метою зниження вмісту амонійно-

го азоту у ставовій воді.

3. Доцільно вносити сапоніт і бентоніт з метою зниження вмісту фосфатів у воді та підвищення лужності.

4. Ефективним є використання анальциму і сапоніту з метою підвищення вмісту магнію та зниження вмісту кальцію у воді. За внесення бентоніту відмічена обернена залежність, що вимагає додаткової перевірки, виходячи з біологічних властивостей даного мінералу.

5. Отримані результати досліджень можуть бути використані в господарствах, що вирощують коропові види риб за інтенсивною технологією з метою оптимізації гідрохімічних умов вирощування.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. *Алекин О. А.* Руководство по химическому анализу вод суши / О. А. Алекин, А. Ф. Семенов, В. А. Скопинцев. – Л. : Гидрометиздат, 1973. – 353 с.

2. *Басараба Ю. Б.* Перспективи застосування цеолітів Сокирницького родовища для очищення природної води / Ю. Б. Басараба, Т. М. Засадний // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2015. – №1. – С. 46–51.

3. *Брек Д. В.* Цеолитовые молекулярные сита / Д. В. Брек ; пер. с англ. – М., 1975.

4. *Ватин Н. И.* Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод / Н. И. Ватин, В. Н. Чечевичкин, А. В. Чечевичкин, Е. С. Шилова // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – №2. – С. 81–88.

5. Вода рибогосподарських підприємств. Загальні вимоги та норми. СОУ. – 05.01. – 37–385: 2006.

6. *Климова Е. В.* Цеолиты как средство очистки воды от радионуклидов (очистка питьевой воды) / Е. В. Климова // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. – 2011. – №2. – С. 302.

7. *Мартышев Ф. Г.* Развитие науки в области прудового рыбоводства СССР за годы советской

власти / Ф. Г. Мартышев // Вопросы ихтиологии. – 1967. – Т. 7. – С. 944–955.

8. Неорганические адсорбенты из техногенных отходов для очистки сточных вод промышленных предприятий / [Гладун В. Д. и др.] // Экология и промышленность России. – 2007. – №5. – С. 15–20.

9. Природные цеолиты / [Цицишвили Г. В. та ін.]. – М. : Химия, 1985. – 224 с.

10. Структурно-сорбційні характеристики українського сапоніту / [Марцин І. І. та ін.] // Укр. хим. журн. 2001. – Т. 67, №2. – С. 98–101.

11. Указания по контролю за гидрохимическим и гидробиологическим режимами прудов товарных хозяйств / [Акимова Г. Г. та ін.]. – М. : ВНИИПРХ, 1980. – С. 27–47.

12. *Цхакая Н. Ш.* Японский опыт по использованию природных цеолитов / Н. Ш. Цхакая, Н. Ф. Квашали. – Тбилиси : Мецниереба, 1984. – 129 с.

13. *Jha V. K., Hayashi S.* Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 169, №1–3. – P. 29–35.