

Ключові слова: стічні води, очищення, флокуляція, полімерні флокулянти, розгалужені поліакриламід.

Флокуляционная активность разветвленных полиакриламидов

Куцевол Н.В., Безуглая Т.Н., Савицкий В.Н.

Исследован процесс флокуляции полидисперсной суспензии каолина в присутствии разветвленных полиамидов. Установлено, что на скорость осаждения дисперсии, плотность осадка, а также на осветление супернатанта влияет не только размер макромолекулы полимера-флокулянта, но и его внутримолекулярная структура.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, флокуляция, полимерные флокулянты, разветвленные полиакриламиды.

Flocculation activity of branched polyacrylamides

Kutsevol N.V., Bezugla T.M., Savitsky V.M.

The flocculation process of polydisperse kaolin suspension in presence of branched polyacrylamides was studied. The rate of sedimentation, sediment density and supernatant clarification are depended upon both the macromolecule size of polymer flocculant and its intermolecular structure.

Keywords: wasted waters, purification, polymer flocculant, branched polyacrylamides.

Надійшла до редколегії 05.02.10

УДК 551.482.1

Притула Л.М.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРЕДНЬОРІЧНОГО ІОННОГО СТОКУ РІЧКИ ДЕСНИ

Ключові слова: річковий стік, середньорічний іонний стік, головні іони, біогенні речовини

Актуальність проблеми. Кругообіг води в природі зумовлює рух не лише величезних об'ємів води, а й великої кількості твердої та розчиненої речовини. Головна роль при цьому належить річковому стоку – найбільш рухомій частині гідросфери. Маса річкової води в руслі поповнюється, за М. І. Львовичем, приблизно 30 разів протягом року.

За означенням О.О. Альокіна, іонний стік являє собою сумарний стік головних іонів хімічного складу води (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), які стікають з водним стоком з водозбору водотоку чи водойми за певний проміжок часу (рік, сезон, місяць тощо). За формою в розчині і за походженням можна виділити стік як колоїдних, так і розчинених речовин, а також органічних і неорганічних речовин. Останній включає стік головних іонів (чи іонний стік), біогенних речовин та мікроелементів.

Стік розчинених речовин є своєрідним інтегральним відображенням природних і антропогенних процесів, що відбуваються в межах того чи

іншого річкового басейну. Його абсолютні обсяги, якісний склад характеризують особливості та інтенсивність процесів вивітрювання і вилуговування порід та ґрунтів на території річкового водозбору, винесення продуктів цих процесів за його межі, специфіку, напрямок та інтенсивність міграції різних хімічних елементів та їх сполук водними шляхами, загальний обмін речовин у гідроекосистемах та гідробіоценозах річкового басейну. Проте, протягом останніх десятиріч на зазначені процеси і, відповідно, формування та динаміку стоку розчинених речовин доволі часто почали впливати характер, інфраструктура та масштаби господарської діяльності людини на території, практично, кожного річкового басейну.

Величина іонного стоку, під якою розуміють кількість головних іонів, які стікають з водним стоком з водозбору річки за певний проміжок часу (рік, сезон, місяць тощо), є одним з найбільш важливіших геохімічних показників, що характеризує інтенсивність ерозійних та акумулятивних процесів у річковому басейні. Іонний стік кількісно характеризує процеси вивітрювання, ерозію порід і ґрунтів, утворення карсту, засолення або вилуговування території, тобто основні видаткові частини сольового балансу басейну річки. Іонний та твердий стік є основною зв'язуючою ланкою в обміні солей між континентами та океанами і основним чинником утворення товщ осадових та сольових морських порід.

Розраховується іонний стік (R_i) за формулою:

$$R_i = W \cdot C, \quad (1)$$

де W – об'єм водного стоку, m^3 , C - концентрація іонів або величина мінералізації, mg/dm^3 . Розмірність R_i – т/рік, т/місяць, т/доба, тощо.

Крім абсолютного значення іонного стоку, використовують відносну величину – показник іонного стоку, або стоку хімічного компонента (P_i), розмірність якого виражається в тоннах з одного квадратного кілометра площі водозбору, тобто у t/km^2 за відповідний період спостережень. Величина P_i пов'язана з іонним стоком з території наступним чином:

$$P_i = R_i / F, \quad (2)$$

де F – площа водозбору, km^2 .

Важливу роль у формуванні іонного стоку відіграють різні види господарської діяльності. Серед них можна виділити ті, що спричиняють безпосереднє надходження у річки стічних вод різного ступеня забрудненості, а також ті, що формують стік хімічних компонентів за певних умов їх змиву з території, які несуть на собі антропогенні навантаження. Слід відмітити, що головні іони антропогенного генезису досить консервативні і перебувають у річкових водах практично в тих кількостях, в яких надходять у воду. Щодо інших хімічних речовин - біогенних, органічних, важких металів, нафтопродуктів - цього не можна сказати. В результаті процесів самоочищення їх буде менше від кількості, яка безпосередньо потрапила у річку. Тобто антропогенна складова в концентраціях вказаних хімічних компонентів являє собою ту їх частину, яка формувалась у воді річки з забруднюючих надходжень антропогенного

генезису і була винесена з водним стоком з певної частини або з усього басейну річки.

Зважаючи на важливість такої геохімічної характеристики, як іонний стік, що враховує природні та антропогенні процеси на водозборі, його вивчення було і завжди залишатиметься вельми актуальним завданням.

Аналіз попередніх досліджень. Першим фундаментальним дослідженням стоку розчинених речовин з території колишнього СРСР є робота О. Альокіна та Л. Бражникової [2], де використаний матеріал по водному режиму та хімічному складу води річок, зібраний на мережі Держгідромету за 1938 - 1950 рр. За цими, досить обмеженими, даними, показник іонного стоку для басейну Десни складав 22,4 т/км²·рік. Також цим питанням займалися співробітники Інституту гідробіології НАН України О.М. Алмазов та О.І. Денисова [2, 4]. Значний внесок у дослідження іонного стоку Десни зробили вчені Київського національного університету імені Тараса Шевченка. У роботі В.І. Пелешенка [7], з використанням даних Держгідромету за 1961-1970 рр., розрахований іонний стік великих річок України, розроблені методичні прийоми та виконана оцінка антропогенної складової іонного стоку з визначення відносного гідрохімічного стоку. Важливою з точки зору опрацьованих даних і задач, які при цьому вирішувалися, стала праця Д. В. Закревського, В.І. Пелешенка і В.К. Хільчевського [6]. Стік хімічних компонентів річок України вивчався по трьом групах показників: головні іони (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Σi), біогенні речовини (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , $N_{мін}$, $P_{мін}$, Si , $Fe_{заг}$) і органічних речовин (OP) за період 1971-1980 рр. з використанням даних Держгідромету. Дослідженням впливу окремих видів антропогенної діяльності на іонний стік присвячено праці вчених Київського університету [8-10].

В 1985 р. у проблемній науково-дослідній гідрохімічній лабораторії географічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка було виконано роботу з оцінки хімічних характеристик стоку головних іонів, мінерального азоту, фосфору, заліза, кремнію, органічних речовин, міді, цинку та хрому з території України в Чорне та Азовське моря за сезонами року за 1960-1980 рр. Оцінено іонний стік великих річок та його антропогенну складову, показано вплив техногенезу на хімічний склад природних вод і формування іонного стоку.

Матеріали та методика дослідження. Робота виконана на основі результатів спостережень за хімічним складом поверхневих вод річки Десни в створі м. Чернігова, отриманих на мережі Гідрометслужби за багаторічний період. При цьому, основні методичні особливості досліджень полягали в їх логічному поєднанні з дослідженнями стоку хімічних речовин, які виконувалися раніше різним вченими.

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є дослідження середньорічного стоку річки Десна за окремі періоди спостережень з використанням гідрохімічних даних.

Для досягнення даної мети вирішувалися наступні завдання: 1) кількісна оцінка іонного стоку р. Десна за окремі періоди; 2) визначення антропогенної складової іонного стоку під впливом природних і техногенних чинників.

Виклад основного матеріалу. Для дослідження іонного стоку р. Десни в створі м. Чернігова використані дані Гідрометслужби за період 1938-2007 рр. Основними вихідними матеріалами послужили результати розрахунку середньорічного іонного стоку р. Десни, одержані за періоди 1938 – 1950, 1951-1960, 1961-1970, 1971-1980, 1981-1990, 1991-2000 та 2001-2007 рр. За гідрохімічний фон приймалися результати розрахунку іонного стоку р. Десна – м. Чернігів за період 1938-1950 рр., які приведені у монографії О.А. Алекіна та Л.В. Бражникової [1]. Було розглянуто також основні тенденції змін величин іонного стоку за розрахункові періоди (табл. 1). Слід відмітити, що дані періоди спостережень характеризується різними формами господарювання в країні та певними змінами в інтенсивності антропогенного навантаження на навколишнє природне середовище.

Таблиця 1. Значення середньорічного іонного стоку р. Десна – м. Чернігів, 1938- 2007 рр., тис. т/рік

Періоди спостережень, роки	Стік іонів						Сума іонів
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$N^+ + K^+$	
1938-1950	978	114	32	563	79	51	1817
1951-1960	1020	147	37	621	80	69	1974
1961-1970	968	216	67	576	74	103	2008
1971-1980	1876	219	163	537	99	120	3014
1981-1990	2587	333	280	689	167	241	4297
1991-2000	2442	299	238	671	148	218	4016
2001-2007	2715	257	201	739	158	248	4354

За цими даними прослідковується тенденція до значного збільшення середньорічного іонного стоку, особливо сульфатів, хлоридів, магнію, натрію, калію в сучасний період (2001-2007рр.) порівняно з періодом 1938-1950 рр. (див. табл. 1). Так, іонний стік сульфатів збільшився майже у 2,3 рази, хлоридів у 6,3 рази, магнію у 2 рази, лужних металів - майже у п'ять разів. Сумарний середньорічний іонний стік змінювався у широких межах від 1817 до 4354 тис. т/рік у сучасний період. При цьому, спостерігається зменшення іонного стоку до 4016 тис. т/рік у період 1991-2000 рр., що можливо пов'язано, як зокрема для басейну Дніпра [11], із занепадом господарської діяльності, зумовленим економічними чинниками. У період 1951-1960 рр. іонний стік становив 1974 тис. т/рік і залишався практично на рівні фонового періоду. Починаючи з 1961-1970 рр. середньорічний іонний стік був на рівні 2008 тис. т/рік і збільшився до 3014 і 4297 тис. т/рік у 1971-1980 та 1981-1990 рр. У сучасний період, за 2001-2007 рр. середньорічний іонний стік збільшився до 4354 тис. т/рік, що пояснюється як збільшенням водного стоку, так і інтенсифікацією господарської діяльності у басейні.

Стік біогенних речовин. До біогенних речовин належать сполуки азоту (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), фосфору ($H_2PO_4^{2-}$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), кремнію ($HSiO_3^-$, SiO_3^{2-}), заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}), деяких мікроелементів. Серед цих сполук за вмістом у природних водах, біологічною активністю, інтенсивністю впливу на біологічні процеси та якістю природних вод переважаючу роль відіграють мінеральні сполуки азоту. У водне середовище вони надходять при розкладанні відмерлих тваринних і рослинних організмів, з території водозбору, зі стічними водами, зокрема, господарсько-побутовими, сільськогосподарськими, зливовими.

Абсолютні величини стоку біогенних речовин з водами Десни значно менші, ніж головних іонів. Розраховувався стік біогенних речовин за 1971-2007 рр., (табл. 2). Стік Si збільшується за весь період спостережень з 36,44 тис. т/рік до 83,24 тис. т/рік у 2001-2007 рр. Серед мінеральних сполук азоту найбільшим є стік NH_4^+ та NO_3^- , найменшим – NO_2^- . Середньорічний стік іонів NH_4^+ зменшувався від 8,78 у 1971-1980 до 3,52 тис. т/рік у 1991-2000 рр., лише у 2001-2007 рр. спостерігається незначне підвищення до 4,26 тис. т/рік. Характерним є зростання середньорічного стоку для іонів NO_2^- від 0,08 до 0,75 тис. т/рік та 0,52 до 9,60 тис. т/рік для іонів NO_3^- . При цьому спостерігається зменшення середньорічного стоку у період 1991-2000 рр., що пов'язано, із занепадом господарської діяльності, пов'язаної з економічними чинниками. У сучасний період середньорічний стік збільшився, що пояснюється як збільшенням водного стоку, так і інтенсифікацією господарської діяльності у басейні. Кількість фосфатів, що виносяться з водами Десни значно поступається стоку азоту, спостерігається збільшення P_{\min} протягом періоду спостережень від 0,63 тис. т/рік у 1971-1980 рр. до 5,70 тис. т/рік у сучасний період.

Таблиця 2. Середньорічний стік біогенних речовин р. Десна - м. Чернігів, 1971-2007 рр. (тис. т/рік)

Періоди спостережень, роки	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	P_{\min}	Si
1971-1980	8,78	0,08	0,52	0,63	36,44
1981-1990	5,80	0,72	5,62	3,47	41,53
1991-2000	3,52	0,47	5,31	5,35	58,84
2001-2007	4,26	0,75	9,60	5,70	83,24

Вивчення стоку мікроелементів досліджуваної території є особливо актуальним, бо він формується внаслідок сукупної дії природних та антропогенних чинників і процесів.

Величини стоку $Fe_{\text{зар}}$ є достатньо високими, адже вихідні його концентрації у річкових водах басейну, порівняно з іншими досліджуваними мікроелементами, є значно більшими, що пояснюється високим вмістом заліза у земній корі. Спостерігається збільшення заліза у воді від 1,37 тис. т/рік до 4,25 тис. т/рік у сучасний період (табл. 3).

Абсолютні значення стоку таких мікроелементів, як Cu, Zn, Mn, Cr, порівняно з $Fe_{\text{зар}}$, значно менші і обраховувались в тис. кг. Прослідковується тенденція до збільшення середньорічного стоку в сучасний період. Стік міді збільшився у 1,6 рази, цинку – у 3 рази та хрому

– 2,5 рази. На фоні загального збільшення стоку мікроелементів стік мангану зменшився у 3,4 рази.

Таблиця 3. Середньорічний стік мікроелементів р. Десна - м. Чернігів, 1971-2007 рр. (тис. т/рік) *

Періоди спостережень	Fe _{заг}	Cu	Zn	Mn	Cr
1971-1980	1,37	61,0	154,9	251,4	-
1981-1990	1,96	64,6	160,3	51,9	250,3
1991-2000	4,25	87,2	603,6	109,0	783,4
2001-2007	3,31	96,9	458,4	74,1	636,3

Примітка: * для Fe_{заг} – тис. т; для інших мікроелементів – тис. кг

Вплив людської діяльності на величину іонного стоку. У цілому до елементів антропогенного навантаження відносять скиди промислових та господарсько-побутових стічних вод, зливові води з урбанізованих територій, поверхнево-схилувий сільськогосподарський стік та частку іонного стоку за рахунок збільшення мінералізації опадів через викиди в атмосферу підприємств промисловості та енергетики, збільшення мінералізації підземних вод, які розвантажуються у річкову мережу тощо [3].

Найбільш поширеною є методика розрахунку так званої “відносної” антропогенної складової іонного стоку. При цьому розраховується іонний стік за певний період з початку спостережень, який приймається за “відносно” фоновий і порівнюється з іонним стоком, одержаним за розрахунками стокових та гідрохімічних показників, одержаних в останній період спостережень [3].

$$R_{\text{іантр}} = R_i - aR_{\text{фон}}, \quad (3)$$

де $R_{\text{іантр}}$ – абсолютна чи відносна величина антропогенної складової іонного стоку; R_i – величина сучасного іонного стоку; $R_{\text{фон}}$ - величина іонного стоку, яку визначено за даними відносного гідрохімічного фону; a – поправка на різницю у водному стоці за два розрахункові періоди.

Антропогенна складова іонного стоку формується за рахунок SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Іони HCO_3^- , Ca^{2+} , за незначним винятком, у її формуванні участі не беруть, оскільки їх концентрації у воді регулюються станом карбонатно-кальцієвої системи, і тому ці іони випадають в осад.

Величини антропогенної складової іонного стоку, за методикою порівняння величин іонного стоку за “фоновий” та сучасний періоди розраховані шляхом порівняння середньорічних величин іонного стоку за 1938-1950 рр. (відносний фоновий період) та за 2001-2007 рр. (табл. 4).

Результати визначення антропогенної складової сумарного іонного стоку р. Десна – м. Чернігів в 1951-1960 рр., показали, що приріст проходив за рахунок збільшення антропогенної складової всіх іонів.

Таблиця 4. Середньорічні величини загальної антропогенної іонного стоку р. Десна - м. Чернігів, за 1951 – 2007 % *

Періоди спостережень, роки	Стік іонів						Сума іонів, Σi
	HCO_3^{3-}	SO_4^{2-}	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$N^+ + K^+$	
1951-1960	4	29	16	10	1	35	9
1961-1970	0	90	109	2	0	102	10
1971-1980	92	92	409	0	25	135	66
1981-1990	165	192	775	22	112	373	137
1991-2000	150	162	644	19	87	327	121
2001-2007	178	125	528	31	100	386	140

Примітка: * Величина іонного стоку за період 1938-1950 рр. умовно прийнята як фонові. Величина іонного стоку за два наступні періоди по деяких іонах зменшується, теоретичні величини їх антропогенних складових від'ємні і прийняті за нуль.

У 1961-1970 рр. порівняно з попереднім періодом приріст незначний, але помітно змінюється картина по окремих іонах. Відсутній антропогенний стік гідрокарбонатів і магнію, при одночасному збільшенні стоку іонів натрію, калію, хлоридів та сульфатів, що свідчить про значний ріст забруднення водних ресурсів басейну в даний період.

За період 1971-1980 рр. і наступні розрахункові періоди 1981-1990 рр. та 1991-2000 рр. у порівнянні з 1961-1970 рр. антропогенна складова сумарного іонного стоку значно збільшилася. Збільшення відбувалося за рахунок росту антропогенної складової в стоці всіх іонів, що свідчить про ріст забруднення у басейні. Даний період характеризується ростом концентрацій іонів внаслідок збільшення скидів забруднених промислових стічних вод, інтенсивного розвитку сільського господарства та його хімізації, росту міст, збільшення мінералізації опадів, осушувальних меліорацій [10].

У 2001-2007 рр. приріст антропогенної складової сумарного іонного стоку як уже відзначалося вище можна пояснити збільшенням водного стоку, так і інтенсифікацією господарської діяльності у басейні.

Висновки. Іонний стік Десни протягом досліджуваних періодів відзначається мінливістю і залежить від характеру та особливостей фізико-географічних умов, водного стоку річки та мінералізації води.

Характерною особливістю часової динаміки іонного стоку річки є тенденція до збільшення середньорічного іонного стоку, який збільшився у 2,4 рази, особливо сульфатів, хлоридів, магнію, натрію, калію в сучасний період (2001-2007рр.) порівняно з періодом 1938-1950 рр. Так іонний стік сульфатів збільшився майже у 2,3 рази, хлоридів у 6,3 рази, магнію у 2 рази, лужних металів - майже у п'ять разів. За внеском у загальний іонний стік річки переважають іони натрію і калію, сульфати та хлориди.

На величину і структуру іонного стоку протягом дослідженого періоду мав вплив антропогенний фактор. Найбільший приріст антропогенної складової іонного стоку спостерігався протягом 1960-90 рр. і характеризувався значним ростом антропогенної складової в стоці всіх іонів, що свідчить про значне забруднення у басейні.

Список літератури

1. *Алекин О.А.* Сток растворенных веществ с территории СССР / О.А. Алекин, А.В. Бражникова. – М. : Наука, 1964. – 144 с.
2. *Алмазов А.М.* Гидрохимия Днепра, его водохранилищ и притокою / Алмазов А.М., Денисова И.А., Майстренко Ю.Г. – К. : Наук. думка, 1967. – 217 с.
3. *Горев Л.М.* Гідрохімія України / Горев Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. – К. : Вища школа, 1995. – 307 с.
4. *Денисова А.И.* Сток и основные элементы баланса биогенных веществ и главных ионов в Киевском водохранилище / А.И. Денисова // ГБЖ. – 1974. – Т.10, № 6. – С. 5-13.
5. *Денисова А.И.* формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования / А.И. Денисова. – К.: Наук. думка, 1979. – 292 с.
6. *Закревський Д.В.* Сток химических компонентов рек УССР / Закревський Д.В., Пелешенко В.И., Хильчевський В.К. // Водные ресурсы. – 1988. – Т.15, № 6. – С.63–73.
7. *Пелешенко В.И.* Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод (на примере равнинной части Украины) / В.И. Пелешенко. – К. : Вища школа, 1975. – 168 с.
8. Гидрохимия поверхностных вод УРРС в условиях антропогенного воздействия / Пелешенко В.И., Закревський Д.В., Ромась Н.И. и др. // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. – Л. : Гидрометеиздат, 1987. – С.140–152.
9. *Пелешенко В.И.* Гідрохімічний режим річок Київського і Чернігівського Полісся в умовах антропогенного впливу / Пелешенко В.І., Хільчевський В.К., Гарасевич І.Г. // Вісник Київського університету. Сер. Географія. – 1982. – Вип. 24. – С.43–46.
10. Антропогенна складова іонного стоку річок Українського Полісся в період літньої та зимової межени / Ромась М.І., Шевчук І.О., Сілевич С.О. та ін // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2003. – Т. 5. – С.103-111.
11. *Хільчевський В.К.* Характеристика іонного стоку річок басейну Дніпра / Хільчевський В.К., Маринич В.В., Савицький В.М. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2003. – Т. 5. – С. 226-240.
12. *Хільчевський В.К.* Зміна концентрацій та стоку іонів у річкових водах Дніпра, Прип'яті, Десни під впливом антропогенних факторів / В.К. Хільчевський, В.І. Пелешенко // Вісник Київського університету. Сер. Географія. – 1987. – Вип. 29. – С. 50 – 53.

Характеристика середньорічного іонного стоку річки Десна

Притула Л.М.

Розраховано середньорічний стік головних іонів і біогенних речовин річки Десна за період 1938 – 2007 рр. Виконано порівняльну оцінку змін річкового стоку даних речовин за різні періоди. Оцінено антропогенну складову іонного стоку.

Ключові слова: річковий стік, середньорічний іонний стік, головні іони, біогенні речовини.

Характеристика среднегодового ионного стока реки Десна

Притула Л.Н.

Рассчитан среднегодовой сток главных ионов и биогенных веществ реки Десна за период 1938 – 2007 гг. Выполнена сравнительная оценка изменений речного стока данных веществ за разные периоды. Оценено антропогенную составляющую ионного стока.

Ключевые слова: речной сток, среднегодовой ионный сток, главные ионы, биогенные вещества.

The description of average annual ion flow of river is Desna

Pritula L. N.

The average annual flow of major ions and biogenic matters of river is expected of river Desna for period 1938 - 2007 years. The comparative valuing of the presents substances river flow for different periods. The anthropogenic compound of ionic flow is estimated.

Keywords: river flow, annual flow of major ions, biogenic matters.

Надійшла до редколегії 14.01.10