

комплексных соединений исследуемых металлов с РОВ анионной природы преобладают комплексы с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Их доля достигает 57–79%.

Ключевые слова: алюминий; железо; медь; формы нахождения, р. Серет; Тернопольское водохранилище.

Speciation of metals in water of the Seret river and the Ternopol' reservoir

Zhezherya V.A., Linnik P.M.

Results of investigations of Al(III), Fe(III) and Cu(II) coexisting forms in water of the Seret River and the Ternopol' reservoir are considered. It is established that Al(III) and Fe(III) migrate mainly in composition of the suspended particles and Cu(II) migrates in the dissolved state. Average values of the Al(III), Fe(III) and Cu(II) complexes with dissolved organic matter (DOM) of the anionic nature in water of investigated water bodies are 54 and 58, 32 and 37 and 58 and 62 %, respectively. It is determined that the share of the anionic complexes in water of the Seret River increases from winter to autumn and, simultaneously, the share of the metal neutral complexes decreases during the period involved. That is the most expressed for Al(III) and Cu(II). The principal part of dissolved Fe(III) (from 38 to 48%) is in composition of neutral complexes, that is not characteristic feature of Al(III) and Cu(II). It is established that Al(III) and Cu(II) compete with Fe(III) for the binding centers in the macromolecules of humic substances. Among the metal complexes with DOM of the anionic nature the fraction with molecular weight $\leq 2,0$ kDa is dominated. Its share lies between 57 and 79 %.

Keywords: aluminium; iron; copper; coexisting forms; Seret River; Ternopol reservoir.

Надійшла до редколегії 20.01.12

УДК 556.012;167

Курило С.М., Винарчук О.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

БАГАТОРІЧНІ ЗМІНИ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ І ВМІСТУ ГОЛОВНИХ ІОНІВ У ВОДІ р. ПСЕЛ ТА АНАЛІЗ ЇХ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ ІЗ ВОДНІСТЮ

Ключові слова: гідрохімічний режим, трансформація хімічного складу, мінералізація

Вступ. В останні десятиріччя зміна гідрохімічного режиму річок набула ознак не регіонального, а явища все більш глобального характеру. Це пов'язано як із зростанням антропогенного навантаження на водозбори так і з змінами гідрологічного режиму річок внаслідок процесів глобального потепління.

Перші дослідження українських вчених щодо оцінки зміни мінералізації та хімічного складу річкових вод розпочалися в 70-х роках ХХ сторіччя. Основні наукові роботи полягали в дослідженні та оцінці впливу різних видів господарської діяльності на формування хімічного складу води річок України [1, 2], у дослідженні закономірностей трансформації хімічного складу води річок в умовах техногенезу, дослідженні антропогенної складової стоку і концентрацій хімічних компонентів у річкових водах [3, 4].

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2012. – Т.1(26)

Постановка завдання та вихідні матеріали. Трансформація хімічного складу має оцінюватись за наступними напрямкам : зміна загальних кількісних характеристик (загальна мінералізація) і зміна іонного складу на якісному рівні.

Для оцінки іонного складу була запропонована модернізована класифікація природних вод за хімічним складом О. О. Алекіна, де індикатором трансформації є зміна класифікаційних ознак [5].

Для оцінки загальної мінералізації, зазвичай, використовуються вагові або еквівалентні форми її виразу. Вони не є зручними для оцінки багаторічних змін оскільки не дають легкого уявлення про її динаміку протягом тривалих періодів.

Для цих цілей пропонується вводити так званий коефіцієнт галинності K_G . Його сутність полягає у наступному. У багаторічному ряді даних про мінералізацію води обирається так званий референсний період (умовного природного фону). Пропонується встановлювати його у межах перших 5 років гідрохімічних спостережень. Осереднене значення середньорічних показників (або осереднених показників для кожної фази гідрологічного режиму: весняна повінь, меженні періоди) вважати початковою характеристикою G_R . Відповідне значення для кожного наступного року (або періоду) приймати за поточну характеристику G . Відношення поточної характеристики G до початкової G_R і буде коефіцієнтом галинності K_G :

$$K_G = G / G_R.$$

Якщо $K_G > 1$ мінералізація зростає, відповідно якщо $K_G < 1$ мінералізація зменшується.

Наступним завданням є аналіз можливих природних і антропогенних причин зміни гідрохімічного режиму.

В якості об'єкта наших досліджень була обрана одна з лівобережних приток Дніпра р. Псел - с. Запсілля, для якої існує тривалий ряд гідрохімічних спостережень (1949-2008 рр.). Це дозволяє оцінити зміни мінералізації води у запропонованим вище методичним підходом.

Основні результати. Аналіз середніх багаторічних значень мінералізації для р. Псел - с. Запсілля показує, що їх коливання може сягати значних величин (рис.1). Так мінімальне середньорічне значення мінералізації становить 392 мг/дм^3 (1964р) , а максимальне середньорічне значення 844 мг/дм^3 (1991р). В цілому середньорічні показники мають сталу тенденцію до зростання з невеликими циклічними коливаннями в межах 3-6 річних періодів. В цілому за досліджуваний період мінералізація зросла з 610 мг/дм^3 до 715 мг/дм^3 . Лінійний тренд, нівелюючи існуючі коливання, свідчить про стійке повільне зростання значень середньорічної мінералізації.

Вище для оцінки змін загальної мінералізації були використана вагова форма її виразу та елементарні графоаналітичні підходи (графічне відображення середньорічних значень мінералізації та лінійний тренд). Нижче застосуємо методичний підхід, який був запропонований у попередньому розділі роботи.

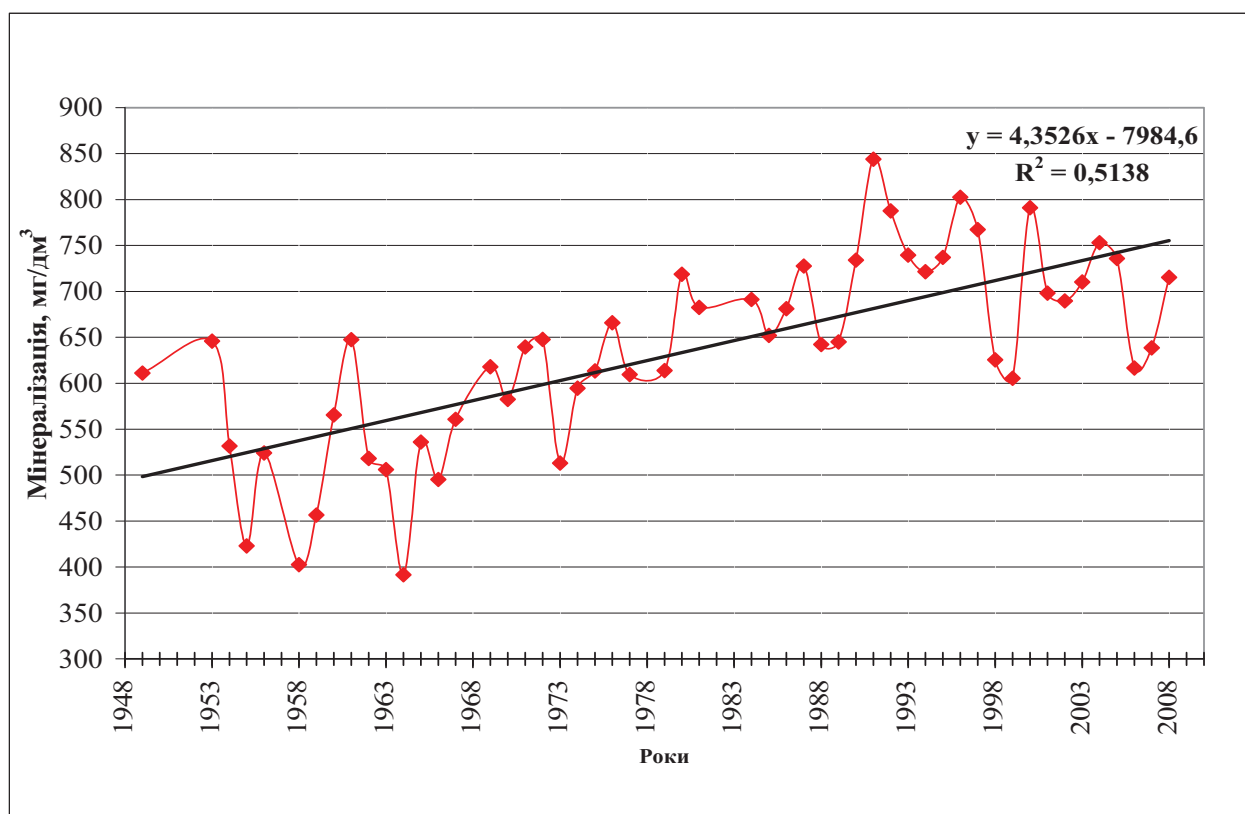


Рис. 1. Середні річні значення мінералізації та їх лінійний тренд р. Псел-с.Записілля за 1949-2008 рр.

Спочатку оберемо розрахункові і референсний періоди. Зважаючи на тривалість ряду спостережень вони дорівнюють 5 років (перші 5 років спостережень – референсний, наступні кожні 5 років - розрахункові). Надалі отримуються осереднені значення середньорічної мінералізації для кожного періоду і безпосередньо розраховується коефіцієнт галінності K_G за наведеним вище співвідношенням (табл.1). Графічне відображення часових змін коефіцієнту галінності K_G наведено на рис. 2.

Таблиця 1. Розрахункові періоди і величини коефіцієнту галінності отримані для р. Псел - с. Записілля за період 1949-2008 рр.

Період	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Мінералізація	K_G	МКА*
Референсний	291	67	18	81	15	34	505	1	C_{II6}^{Ca}
1959-1963	307	77	21	87	16	36	539	1,07	C_{II6}^{Ca}
1964-1968	291	82	22	87	16	35	526	1,04	C_{II6}^{Ca}
1969-1973	288	75	21	84	14	38	520	1,03	C_{II6}^{Ca}
1974-1979	275	71	15	78	12	38	489	0,97	C_{II6}^{Ca}
1980-1984	386	93	37	89	23	72	697	1,38	C_{II6}^{CaNa}
1985-1989	357	78	57	85	24	68	670	1,32	C_{II6}^{CaNa}
1990-1994	347	87	62	82	25	73	686	1,36	C_{II6}^{CaNa}
1995-1999	357	90	68	80	24	82	719	1,42	C_{II6}^{CaNa}
2000-2004	350	90	79	79	25	88	731	1,45	C_{II6}^{CaNa}
2005-2008	329	86	77	85	26	73	677	1,34	C_{II6}^{CaNa}

*Примітка: МКА – модернізована класифікація природних вод за хімічним складом
О.О. Алекіна

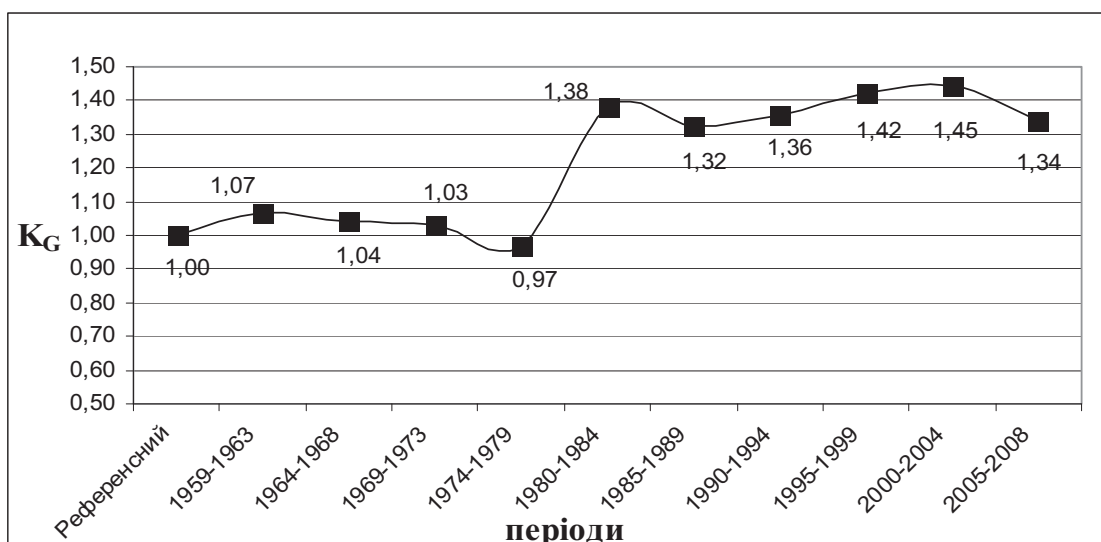


Рис.2. Часовий розподіл величини коефіцієнту галинності для р. Псел – с. Запсілля за період 1949-2008 рр .

З рис.2 видно переваги запропонованого вище методу. По перше, добре виділяються три різні періоди режиму середньорічних значень мінералізації, що не простежується на рис. 1.

По друге, коефіцієнт галинності дає легку уяву про кількісне значення зміни мінералізації за будь-який розрахунковий період у порівнянні з референтним (різниця між одиницею і розрахунковим значення K_G дає частку зміни мінералізації, при множенні на 100 отримаємо величину зміни у %).

По третє, поєднуючи кількісні зміни мінералізації, отримані за допомогою K_G з класифікаційними ознаками модернізованої класифікації природних вод за хімічним складом О. О. Алекіна, легко прослідкувати вплив зміни мінералізації води на трансформацію її якісного складу.

Нижче проаналізуємо можливі причини зміни гідрохімічного режиму річки. Класична гідрохімія надає особливої уваги дослідженню залежностей мінералізації річкової води та концентрації хімічних компонентів від витрат річки як одному із вихідних пунктів щодо висвітлення теоретичних питань про умови формування гідрохімічного режиму річки та рішення прикладних задач.

Для рівнинних річок, у яких спостерігається швидке падіння мінералізації води, гідрохімічний режим виражається синхронними, але обернено протилежними змінами кривих мінералізації (Σ_i) і витрат (Q). Такий зв'язок відображає положення, за якого зі збільшенням витрат води відбувається зменшення її мінералізації.

Аналізуючи багаторічні зміни середньорічних витрат води і мінералізації води (рис. 3) річки Псел маємо можливість спостерігати трошки змінену картину.

Багаторічні зміни водності річки мають коливальний характер без яскраво вираженої загальної тенденції до її зростання або зменшення. Для деталізації характеру коливання водності була побудована різницево-інтегральна крива витрат води (рис. 4). З неї добре видно, що в період з 1953 р. до 1976 р. (включно) на р. Псел триває маловодна фаза водності. А з 1977 р. по

1988 р. яскраво виражений багатоводний період. Далі йде чергування короткотривалих у часі фаз водності.

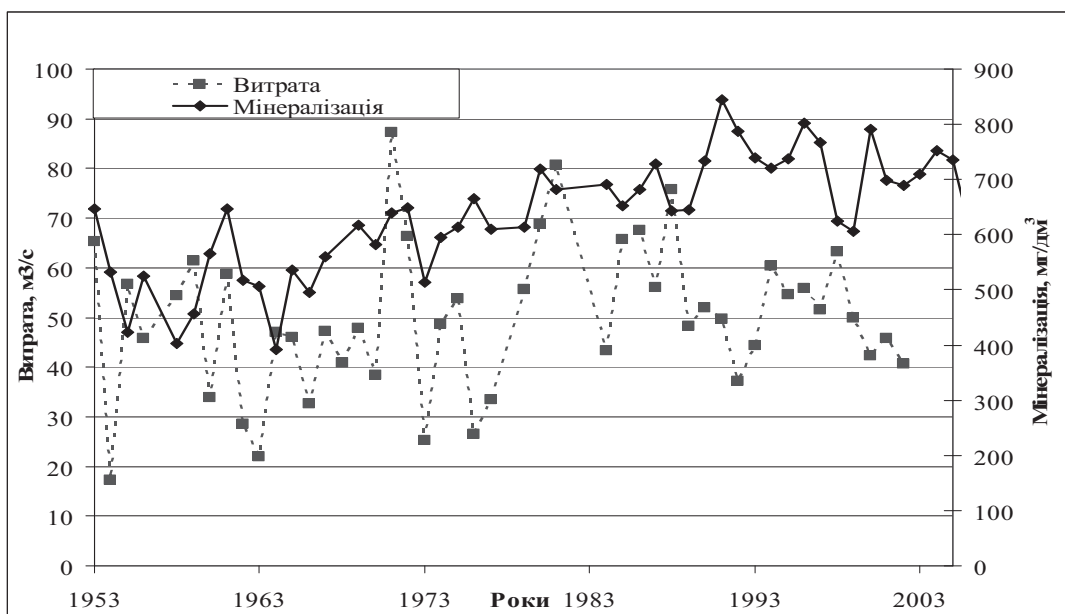


Рис.3. Суміщений графік ходу середніх річних витрат води і середньорічної мінералізації для р. Псел - с. Запсілля за період 1953-2008 рр.



Рис.4. Суміщений графік різницево-інтегральної кривої витрат води і коефіцієнту галінності для р. Псел - с. Запсілля за період 1953-2008 рр.

Таблиця 2. Кореляційна матриця основних досліджуваних гідрохімічних і гідрологічних характеристик для р. Псел

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na+K	Σ_i	Q
Q	0,24	0,16	0,16	0,14	0,22	0,24	0,24	1,00
Σ_i	0,71	0,67	0,75	0,54	0,59	0,89	1,00	
Na+K	0,56	0,74	0,76	0,39	0,41	1,00		
Mg^{2+}	0,51	0,34	0,51	0,10	1,00			
Ca^{2+}	0,54	0,39	0,46	1,00				
Cl	0,27	0,50	1,00					
SO_4^{2-}	0,31	1,00						
HCO_3^-	1,00							

Аналізуючи зміни мінералізації спостерігаємо дещо іншу картину. В зміні середньорічних значень мінералізації і концентрацій головних іонів можна виділити 3 характерних періоди (рис. 4).

Перший період (умовний природний фон, 1953–1979 рр.) характеризувався малою мінералізацією і сталим гідрокарбонатно-кальцієвим складом води $C_{I\delta}^{Ca}$. Значення коефіцієнту галінності коливались біля значень референсного періоду (тобто 1).

Другий період (перехідний, 1980-1984рр.) характеризувався підвищенням мінералізації води і відчутною зміною її якісного складу на рівні груп і типів з $C_{I\delta}^{Ca}$ на $C_{I\delta}^{CaNa}$. Відбулося зростання показника K_G з значення 0,97 до 1,38, що у сукупності з різким зростанням вмісту іонів SO_4^{2-} , Cl може свідчити про зростання впливу антропогенного чинника у формуванні іонного складу (див. рис. 2 і 4, табл.1).

Третій період (сучасний, 1985-2008 рр.) характеризується стабілізацією змін у гідрохімічному режимі річки як на рівні кількісних характеристик (коефіцієнт галінності дорівнював значенням 1,3-1,4) так і якісних (співвідношення між головними іонами).

Тобто, можна зробити висновок, що зміни середньорічних витрат води і її мінералізації відбувалися незалежно один від одного про що свідчить і кореляційна матриця наведена у таблиці 2. З неї також видно, що найбільш тісний зв'язок характерний для пари «Na+K» - Σ_i . Це також свідчить про зростання ролі антропогенної складової у формуванні величини мінералізації.

Висновки. Проведений короткий критичний аналіз існуючих способів оцінки зміни хімічного складу поверхневих вод. На його основі запропоновано новий методичний підхід для оцінки багаторічних змін гідрохімічного режиму річкових вод. Сутність його полягає у кількісній оцінці змін мінералізації води за допомогою коефіцієнту галінності K_G . Його поєднання з модернізованою класифікацією природних вод за хімічним складом О.О. Алекіна одночасно дозволяє оцінити якісні зміни іонного складу води. Виконано опробування запропонованого методичного підходу на прикладі р. Псел за багаторічний період 1953-2008 рр.

Встановлено відсутність взаємозв'язку між середньорічною величиною витрат води у річці і відповідною величиною мінералізації води. Про це

яскраво свідчать суміщенні графіки показників водності річки і показників мінералізації, а також розрахована кореляційна матриця основних гідрохімічних і гідрологічних характеристик.

Список літератури

1. *Пелешенко В.І.* Гідрохімічний режим річок Київського і Чернігівського Полісся в умовах антропогенного впливу / Пелешенко В.І., Хільчевський В.К., Гарасевич І.Г. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Географія. – 1982. – Вип. 24. – С. 43-46. 2. Про точність розрахунків хімічного стоку / [Пелешенко В.І., Закревський Д.В., Хільчевський В.К. та ін.] // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Географія. – 1983. – Вип. 25. – С. 29-34. 3. Вплив господарської діяльності на гідрохімічний режим та якість води р. Рось / [Пелешенко В.І., Закревський Д.В., Хільчевський В.К. та ін.] // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Географія. – 1985. – Вип.27. – С. 37-49. 4. *Закревский Д.В.* Об оценке влияния осушительных мелиораций на вынос химических элементов речными водами / Закревский Д.В. // Мелиорация и водное хозяйство. – 1988. – Вып.68. – С. 10-14. 5. *Хільчевський В.К.* Про методичний підхід для дослідження трансформації хімічного складу річкових вод / Хільчевський В.К., Руденко Р.В., Курило С.М. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2006.– Т.9. - С. 9-17.

Багаторічні зміни мінералізації і вмісту головних іонів у воді р. Псел та аналіз їх взаємозв'язку із водністю

Курило С.М., Винарчук О.О.

Виконаний аналіз багаторічних змін гідрохімічного режиму р. Псел. Запропоновані методичні підходи по оцінці подібних змін та проаналізований їхній зв'язок із водністю річки.

Ключові слова: гідрохімічний режим, трансформація хімічного складу, мінералізація.

Многолетние изменения минерализации и содержания главных ионов в воде р. Псел и их взаимосвязь с водностью

Курило С.М., Винарчук О.О.

В статье выполнен анализ многолетних изменений гидрохимического режима р. Псел. Предложены методические подходы по оценке подобных изменений, а также проанализирована их связь с водностью реки.

Ключевые слова: гидрохимический режим, трансформация химического состава, минерализация.

Long-term changes of mineralization and value of main ions from Psel river

Kurilo S, Vinarchuk O.

Analysis and comparison of changes of mineralization and value of main ions from Psel river were made.

Keywords: hydrochemical regime, transformation of chemical composition, mineralization.

Надійшла до редколегії 06.03.12