

ОЦІНКА ВІНОСУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВОДАМИ ДУНАЮ В СУЧАСНИЙ ПЕРІОД

На основі обробки даних системних гідроекологічних досліджень Держкомгідромету України у створі спостереження м.Рені розраховано щорічний іонний стік Дунаю за період 1989-2001 рр. Показано динаміку виносу окремих елементів хімічного складу води р. Дунай за вказаний період і проведено порівняльний аналіз стоку хімічних речовин за 50-60 рр. ХХ ст. Представлено інформацію про вплив об'єму водного стоку і концентрацій окремих іонів на динаміку стоку хімічних речовин. Зроблено висновок про визначальний вплив водності на динаміку іонного стоку однієї з найбільших річок Європи.

Вступ

Дунай належить до найбільших річок світу. Він перетинає територію восьми держав, які використовують воду річки для питного водопостачання і різних галузей господарства. Метаморфізація дунайської води найбільше виражена на середній і нижній ділянках річки, де розташовані великі промислові об'єкти [14]. У нижній українській частині Дунаю інтегрується вплив різнонаправлених природних процесів та антропогенне забруднення річки і визначаються величини виносу хімічних речовин у Чорне море. Води Дунаю є однією з найважливіших складових балансу його прибережної ділянки. Щороку в Чорне море зі стоком річок надходить близько 310 км^3 води; частка стоку що надходить з водами Дунаю, становить 203 км^3 . Прісні річкові води поширюються на відстань 10 км від гирла і досягають ізогалин 6-14 ‰ [9]. Отримано рівняння регресії для кількісного розрахунку полів солоності морської води залежно від річкового стоку і вітру [7]. За сприятливих метеорологічних умов розпріснення вод досягає центру північно-західної частини Чорного моря [12].

Уперше хімічний стік Дунаю було розраховано О.М.Алмазовим, який отримав дані для періоду 1948-1950 та 1958-1959 рр. [3]. Ним було

показано, що іонний стік Дунаю коливався залежно від водності річки і складав у маловодні роки 40,9 - 42,9 млн.т/рік і 59,8 - 63,5 млн.т/рік у роки з водністю вищою за середню багаторічну. Питанню іонного стоку Дунаю за період 1980-1990 рр. присвячена робота Чернявської А.П. та ін. [14]

З 1990 рр. в Україні та багатьох інших придунайських країнах змінилися суспільно-політичні умови, що супроводжувались істотною економічною кризою і зниженням господарського навантаження на водні екосистеми. За даними [7] 1989 - 2001 роки відносяться до періоду значно зміненого водного стоку річки. У зв'язку з цим постало питання визначення сучасного хімічного стоку річки Дунай.

Матеріали та методи

В якості вихідних даних використані результати систематичних спостережень Державної гідрометслужби України.

Обчислення іонного стоку Дунаю виконані методом прямого розрахунку за загальновідомою формулою:

$$R = W * C,$$

де R – іонний стік; W – об'єм водного стоку; C – концентрація речовини.

Обчислення проводили для кожного року з деталізацією за окремими гідрологічними фазами. На основі розчленування гідрографа виокремлювали періоди водопілля, межені, паводків, що дозволило виділити генетично однорідні водні маси.

Як відомо, достовірність отриманих результатів хімічного стоку визначається переважно репрезентативністю гідрохімічних даних, повнотою рядів спостережень, похибкою визначення і усередненням концентрацій речовин [11]. Це пов'язано з тим, що умови формування хімічного складу води в річному циклі суттєво відрізняються і супроводжуються значними коливаннями концентрацій хімічних компонентів. Результати спостережень за водним стоком значно повніші і триваліші порівняно із наявними даними про хімічний склад води. Дослідженнями впливу частоти відбору проб на точність обчислення іонного стоку встановлено вимоги необхідної кількості проб у період літньої межені на рівні 1 проби на кожні 10 діб, а у період водопілля чи паводків кількість проб має бути значно більшою [8]. З огляду на вищесказане наявні дані про хімічний склад води не відповідали цим вимогам. Зважаючи на те, що дані строкової проби характеризують величини концентрацій розчинених речовин тільки для конкретної доби,

була проведена графічна інтерполяція даних апроксимуючим поліномом. Для аналізу відбиралися три найближчі точки з досліджуваного часового відрізка, між двома з яких послідовно виконували інтерполяцію. У разі відрізка великої тривалості з наявністю відносно великої кількості вузлових крапок застосовували часткову інтерполяцію більш низького порядку. Отримані дані поєднувались у загальну інтерполяційну функцію. Це пов'язано з тим, що на великих відстанях між вузловими крапками точність, як правило, невисока, інтерполяційні багаточлени високого порядку на кінцях відрізка значно коливаються, що істотно спотворює поведінку функції.

Середню за сезон концентрацію хімічних елементів визначали шляхом інтегрування апроксимуючої функції, а річний стік хімічних речовин за рік отримували як суму результатів розрахунків за гідрологічні фази [13].

Вміст Na+K визначали розрахунковим методом. Об'єм первинних даних налічував близько 7,5 тис. одиниць. Розглядали стік розчинених у воді елементів.

В якості розрахункового використали створ Рені (168 км), що розташований нижче останньої притоки та вище початку дельти річки. Розрахунок проведено за період 1989 – 2001 рр., який характеризувався значним зниженням господарської діяльності та включав практично однакову кількість років із водністю 25% і 75% забезпеченості.

Результати та їх обговорення

Результати проведених обчислень представлено в табл.1.

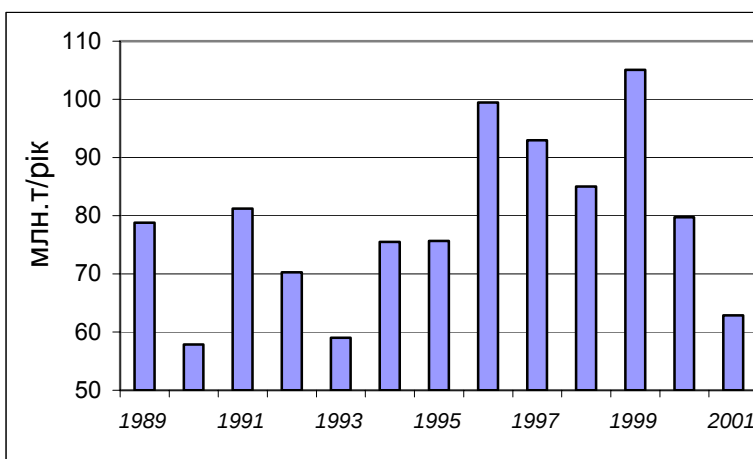
Таблица 1

Іонний стік р.Дунай, біля м.Рені, млн.т/рік

Рік	Катіони			Аніони			Σ іонів
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	
1989	7,47	2,62	12,32	35,19	12,40	8,76	78,82
1990	6,92	2,09	7,26	27,37	7,25	7,40	57,85
1991	10,17	3,03	9,04	40,71	10,18	8,48	81,22
1992	7,23	2,26	10,14	33,97	10,66	6,15	70,29
1993	6,48	2,25	8,37	28,31	9,36	5,44	59,01
1994	8,71	2,67	8,87	35,34	12,00	6,20	75,49
1995	6,56	3,41	8,73	40,60	9,05	6,56	75,68
1996	9,81	4,29	12,89	49,16	14,31	9,01	99,46
1997	9,77	2,73	13,14	48,27	11,41	7,48	92,98

Рік	Катіони			Аніони			Σ іонів
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	
1998	9,58	3,29	9,79	43,41	11,46	6,90	84,99
1999	11,48	4,32	12,11	55,27	13,78	7,79	105,07
2000	8,24	2,69	10,81	41,95	9,92	6,10	79,71
2001	8,44	2,62	5,57	32,58	8,99	5,57	62,86

Перш за все зупинимося на коливаннях виносу сумарного вмісту солей (R_i). Відповідно до отриманих даних інтенсивність їх надходження протягом досліджуваного періоду змінювалася майже вдвічі – від близько 58 млн.т/рік у 1990 р. до 105 млн.т/рік у 1999 р. На фоні незначних відхилень, що спостерігалися в окремі роки, можна відзначити



тенденцію до збільшення іонного стоку Дунаю, що найбільше було характерним для періоду 1996 – 1999 рр. (рис.1).

Рис.1. Динаміка іонного стоку р. Дунай, м. Рені (1989-2001 рр.)

Зростання виносу річкою розчинених речовин може бути обумовлено низкою чинників, серед яких важливу роль відіграє об'єм водного стоку [6]. Для відокремлення впливу водності застосували поняття геохімічного коефіцієнта виносу (K), який характеризує кількість речовин, що надходить у річкову систему з 1 км³ води і обчислюється за формулою: $K = Ri \text{ (тис.т)} / W \text{ (км}^3\text{)}$. За своєю геохімічною сутністю це має бути стала величина. Тобто зменшення величини K буде свідчити про зменшення хімічного виносу досліджуваного елемента, а збільшення коефіцієнта K – про підвищення хімічного стоку досліджуваного елемента (табл. 2).

Серед катіонів у водну систему Дунаю надходять переважно легкорозчинні катіони натрію (42-70 тис.т/км³), а серед аніонів домінують гідрокарбонати (184-209 тис.т/км³).

Таблиця 2

Величина коефіцієнта K у басейні Дунаю, тис.т/км³

Рік	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Σ іонів
1989	42	15	70	199	70	50	447
1990	52	16	55	207	55	56	437
1991	51	15	46	206	51	43	410
1992	42	13	59	197	62	36	408
1993	42	15	54	184	61	35	384
1994	48	15	49	196	67	34	418
1995	31	16	42	194	43	31	361
1996	42	18	55	209	61	38	422
1997	44	12	59	215	51	33	414
1998	43	15	44	196	52	31	384
1999	44	16	46	210	52	30	400
2000	38	12	50	195	46	28	370
2001	41	13	27	159	44	27	307

Протягом досліджуваного періоду кількість розчинених солей, що надійшла з 1 км³ води, зменшилася від 450 тис.т/км³ до 300 тис.т/км³.

Основні зрушення відбулися за рахунок легкорозчинних хлоридних солей натрію та калію.

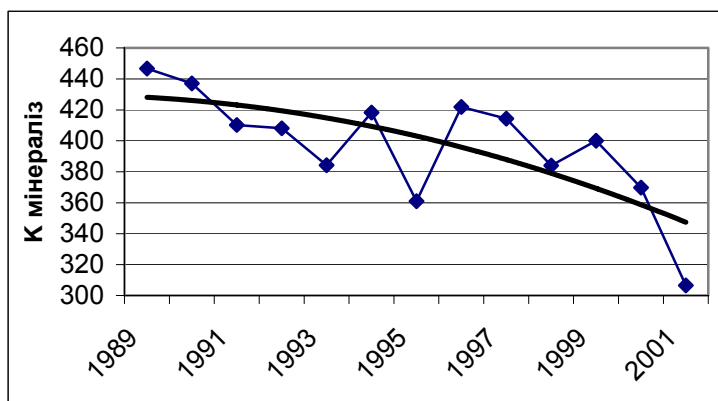


Рис. 2. Зміни величини геохімічного коефіцієнту виносу у басейні р. Дунай протягом 1989-2001 рр.

Отримані результати зіставили з величинами іонного стоку Дунаю 50-60-х рр. XX ст. [3]. Для порівняння із сучасними даними взяли середній за водністю рік кінця 50-х років, водний стік якого становив 203 км³, і близький до нього 2001 р. з водністю 205 км³. Іонний стік для вказаних років складав відповідно 59,4 млн.т/рік та 62,9 млн.т/рік. Збалансувавши їх за водністю, отримали величини 59,4 млн.т/рік та 62,3 млн.т/рік. Тобто сучасний R_i перевищив такий же показник 60-х років майже на 5%. Порівнюючи роки з водністю вищою за середню багаторічну, відповідно 1948 р. і 1995 р., можна побачити, що їх іонний стік відрізнявся значно

більше. За даними О.М.Алмазова, R_i у 1948 р. становив 59,8 млн.т/рік ($W=211\text{км}^3$), а іонний стік 1995 р. за нашими даними, досягав 75,7 млн.т/рік при $W=209,6\text{ км}^3$. Збалансувавши його за водністю відносно 1948 р. отримали 76,2 млн.т/рік. Тобто, перевищення сучасного іонного стоку над показниками 60-х років складає більше 20%. На основі цих даних можна зробити висновок, що іонний стік на сучасному етапі дещо перевищує відповідні показники 60-х років, причому ця різниця зростає зі збільшенням величини водного стоку.

Така ж закономірність відзначалась іншими авторами для вод Дністра та Південного Бугу. У роботі [5] показано, що іонний стік зазначених річок у 1971-1989 рр. збільшився порівняно з таким показником 50-х років відповідно у 2,2 та 1,6 разу.

Середній багаторічний стік Дунаю приблизно у 4 рази вищий, ніж у Дніпра, проте R_i Дунаю за відповідний період лише вдвічі перевищив іонний стік Дніпра.

Серед елементів, що виносяться з хімічним стоком Дунаю, переважають гідрокарбонатні іони, відносна частка яких у середньому за досліджуваний період досягла близько 52%. Значно меншу роль відіграють іони кальцію та сульфатні, середній уміст яких складав відповідно 13,4% та 14,3% (рис.2). Дещо менший внесок у стік хімічних елементів хлоридних іонів і натрію. І найменшою є частка іонів магнію – 4,2%, що характерно і для інших річок рівнинної частини України [5]. Такий розподіл хімічного стоку між основними іонами пояснюється хімічним складом дунайської води, переважаючим аніоном якої є HCO_3^- (46-70%-екв) та Ca^{2+} (35-60%-екв). Як відомо за класифікацією О.А.Алекіна, вода Дунаю відноситься до гідрокарбонатного класу групи кальцію другого типу (див. рис.2).

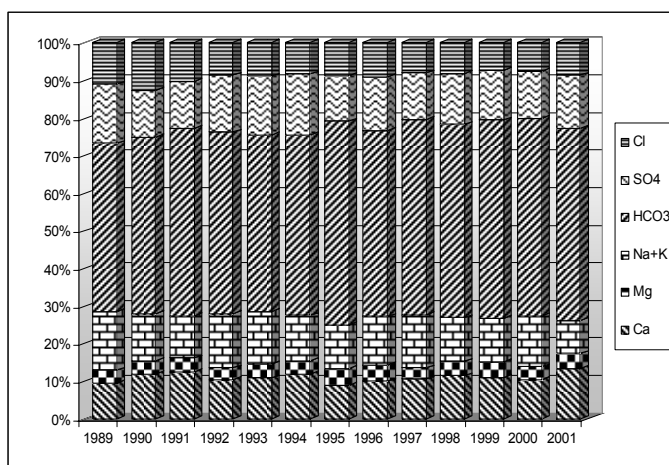


Рис. 2. Відносна частка окремих іонів при формуванні хімічного стоку р.Дунай

Аналіз розподілу стоку між різними іонами показав певні

відмінності залежно від водності року. Так, відносна частка домінуючого HCO_3^- іона у роки з середньою водністю та багатоводні зросла на 5 – 7% . Відносна роль Cl^- , SO_4^{2-} та Na^+ іонів на 2-3% збільшувалася у маловодні роки. Це вказує на те, що гідрокарбонатні іони більшою мірою надходять у руслову сітку внаслідок хімічної ерозії водозбору, а на формування вмісту хлоридних, сульфатних іонів та натрію більше впливає підземна складова живлення річки.

Розподіл іонного стоку Дунаю між різними іонами в сучасний період (1989-2001 рр.) та 1948-1959 рр. також має досить істотні відмінності (табл.3). Для порівняння вибрані середні за водністю роки з близькими значеннями об'єму водного стоку. Як видно з табл. 3, у сучасний період серед аніонів значно знизилася частка гідрокарбонатних іонів і відповідно підвищилася частка сульфатних іонів. Серед катіонів знизилася відносна роль кальцію та дещо підвищилася роль магнію.

Таблиця 3

Розподіл іонного стоку Дунаю за хімічним складом

Роки досліджень	$W, \text{ км}^3$	Катіони, % від іонного стоку			Аніони, % від іонного стоку		
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Середній за водністю за період 1948-1959 рр.[Алмазов]	203	17,2	3,6	4,3	59,9	9,4	5,5
2001	205	13,4	4,2	8,9	51,8	14,3	8,9

Отримані дані свідчать про трансформацію хімічного складу води р.Дунай за рахунок виведення із фази розчину карбонатів кальцію. Цей процес, найвірогідніше, може бути пов'язаний зі створенням Джердапського гідровузла і осадженням у водосховищі значної кількості зависей. Це призвело до зменшення каламутності нижньої частини Дунаю і відповідно до інтенсифікації розвитку фітопланктону, який регулює газовий режим річки і сприяє зрушенню карбонатно-кальцієвої рівноваги у бік осадження CaCO_3 тв. Підтвердженням висловленої думки може також бути характер розподілу гідрокарбонатних іонів за довжиною річки. У роботі [14] показано зростання співвідношення $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} / \text{HCO}_3^-$ у нижній течії Дунаю порівняно з його середньою і верхньою частинами.

Коливання стоку окремих іонів у різні роки прямо залежить від змін загального іонного стоку річки. Тіснота взаємозв'язку при цьому оцінюється коефіцієнтами кореляції, що змінюються для різних іонів у межах 0,61-0,97. Мінімальні значення характерні для хлоридних іонів, а максимальні – для гідрокарбонатних, що, на нашу думку, пов'язано з різною розчинністю вказаних іонів. Залежність іонного стоку від виносу домінуючого гідрокарбонатного іона апроксимується рівнянням:

$$R_i = 1,7004R_{HCO_3^-} + 11737.$$

Розподіл іонного стоку Дунаю за сезонами має нерівномірний характер (табл.4). Переважна частка розчинених у воді речовин надходила у період водопілля, що для окремих іонів та загального R_i у середньому становила 46,6-48,5% від річного стоку відповідного інгредієнта. При цьому їх граничні значення коливались у значно ширших межах (табл.4).

Таблиця 4

Сезонний розподіл хімічного стоку р.Дунай (1989 – 2001 рр.),
відсоток від річного стоку відповідного елемента

	Водопілля	Паводок	Межень
Ca^{2+}	$\frac{21.4 - 73.1}{46.6}$	$\frac{13.6 - 58.9}{34.2}$	$\frac{5.2 - 45.8}{19.2}$
Mg^{2+}	$\frac{17.3 - 80.8}{48.5}$	$\frac{14.2 - 58.4}{31.4}$	$\frac{4.4 - 51.2}{20.1}$
$Na^+ + K^+$	$\frac{14.8 - 71.6}{46.5}$	$\frac{13.9 - 56.3}{33.2}$	$\frac{4.9 - 44.1}{20.3}$
HCO_3^-	$\frac{17.0 - 72.2}{47.3}$	$\frac{14.9 - 58.1}{33.0}$	$\frac{4.6 - 46.2}{19.8}$
SO_4^{2-}	$\frac{19.5 - 76.0}{49.5}$	$\frac{13.4 - 57.3}{30.7}$	$\frac{5.4 - 47.5}{19.8}$
Cl^-	$\frac{19.1 - 73.1}{46.8}$	$\frac{14.8 - 57.9}{32.6}$	$\frac{5.3 - 47.8}{20.9}$
Σ іонів	$\frac{17.7 - 72.3}{47.6}$	$\frac{14.7 - 57.9}{32.6}$	$\frac{4.9 - 46.7}{19.8}$
W	$\frac{18.6 - 74.3}{47.5}$	$\frac{14.0 - 56.2}{32.6}$	$\frac{4.14 - 46.5}{19.9}$

У період паводків у річкову систему надходить від 30,7% до 34,2% розчинених у воді елементів, а у межень хімічний стік окремих іонів та їх суми є мінімальними, межі його коливань складають 19,2-20,9%. Подібний сезонний розподіл характерний і для водного стоку Дунаю, про

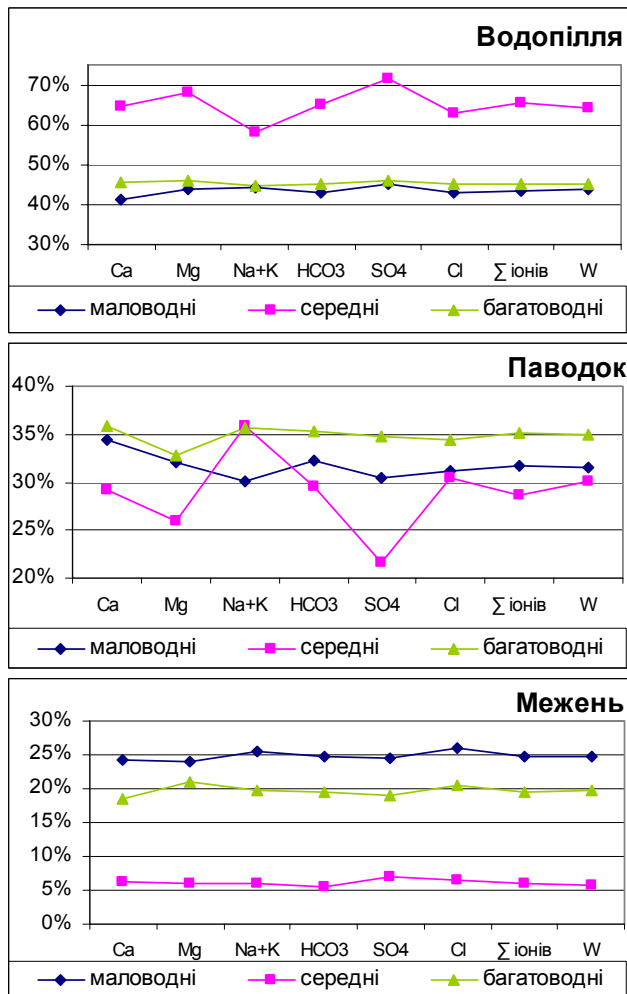


Рис. 3. Сезонний розподіл хімічного і водного стоку р.Дунай у роки з різною ймовірністю перевищення середньої багаторічної величини

річок та відмінності в літологічній поверхні басейнів.

Залежність хімічного стоку від водного дозволяє припустити вплив на винос хімічних елементів також водності року. Для цього всі отримані результати були згруповані залежно від об'єму водного стоку, а за середню багаторічну величину прийняли $W=203 \text{ км}^3$ (рис.3). Якщо у маловодні і середні за водністю роки середньозважений за водністю іонний стік мало відрізнявся і становив відповідно 71,5 і 69,3 млн.т/рік, то у багатоводні роки R_i суттєво збільшувався – до 93,0 млн.т/рік.

Як видно з рис.3, умови формування хімічного складу води Дунаю у періоди різної водності істотно відрізняються. Роль водопілля є переважною у періоди середньої водності, коли спостерігається

що свідчать дані таблиці 4 та численні роботи інших авторів [4, 10]. Це дозволяє зробити висновок, що величина іонного стоку переважно визначається водністю річки. На думку [2], процес формування хімічного складу води у період надходження великої кількості талих або дощових вод не можна розглядати як просте розбавлення руслових вод мало мінералізованими талими водами. Значні величини хімічного стоку свідчать, що в цей час відбувається інтенсивна хімічна ерозія водозбору. Процентний розподіл хімічного стоку Дунаю практично співпадає із процентним розподілом його водного стоку.

У той же час дослідження, виконані у басейні Дніпра, показали, що розподіл іонного стоку в цьому басейні є більш згладженим порівняно з водним. Такі відмінності говорять про різний тип живлення вказаних

характерний для східноєвропейських річок гідрограф стоку з високим весняним підйомом рівня води. Межень відіграє основну роль у виносі хімічних елементів у маловодні роки. У цей час у живленні річки переважають більш мінералізовані підземні води. Цей факт, очевидно, впливає і на абсолютні значення Ri . Як вказувалося вище, загальний іонний стік у маловодні роки дещо переважає величину Ri за середні роки. Роль паводків є визначальною у багатоводні періоди, коли живлення річки переважно обумовлюється надходженням талих снігових або сніго-дошових вод.

Виходячи з формули обчислення іонного стоку річки, стік прямо залежить від концентрації речовини та об'єму водного стоку річки.

Вплив концентрацій речовин. Вміст розчинених іонів у воді Дунаю відзначається значною мінливістю. Протягом року концентрації хлоридних іонів та магнію змінюються вдвічі, а Na^+K^- – у 2,6 разу. Для кальцію, HCO_3^- та SO_4^{2-} співвідношення максимальних і мінімальних величин складає приблизно півтора разу. Простежується взаємозалежність концентрацій розчинених речовин і витрат води Дунаю. Як це характерно для річок гумідної зони з добре промитими ґрунтами, збільшення витрат води призводить до зменшення концентрацій хімічних компонентів (рис.4).

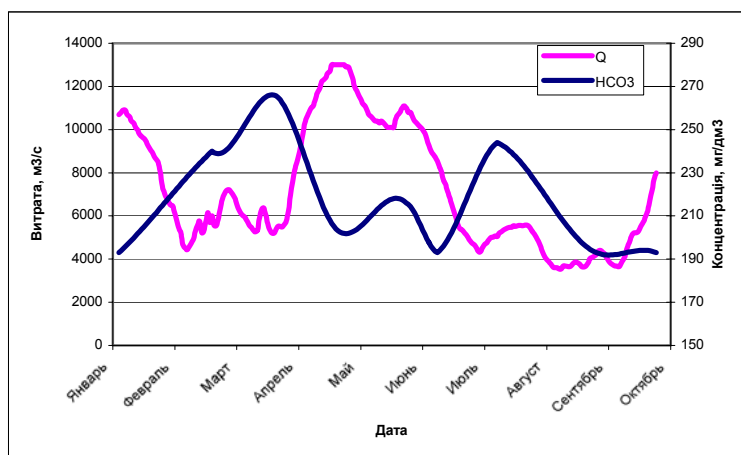


Рис. 4. Внутрішньорічна динаміка вмісту гідрокарбонатів і витрат води р.Дунай

Втім, зв'язок стоку головних іонів з мінералізацією води є незначущим, $r=0,23$. Тіснота зв'язку вмісту окремих іонів із виносом відповідних елементів досить різниться залежно від досліджуваного інгредієнта. Для переважної більшості показників зазначений зв'язок є незначний, і тільки для Mg^{2+} і Na^+K^+ $r > 0,5$ (відповідно 0,6 і 0,63).

Вплив концентрацій хімічних компонентів на формування їх стоку істотно залежить від водності року. Відповідно до виконаних розрахунків (табл.5), у багатоводні роки коефіцієнти кореляції досліджуваних

показників є високими, що свідчить про значну роль надходження речовин із поверхні водозбору. У маловодні роки залежність виносу елемента від його концентрації у воді у значно менша.

Таблиця 5

Тіснота залежності (коефіцієнт кореляції) стоку хімічного компонента від його концентрації у воді р.Дунай

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	Σ іонів
Маловодні роки	0,62	-0,06	0,72	0,29	0,73	0,73	0,15
Багатоводні роки	0,71	0,89	0,84	0,71	0,87	0,85	0,72

Вплив водності річки. Іонний стік Дунаю прямо пропорційно пов'язаний із його водністю, що видно із синхронного коливання вказаних параметрів (рис.5).

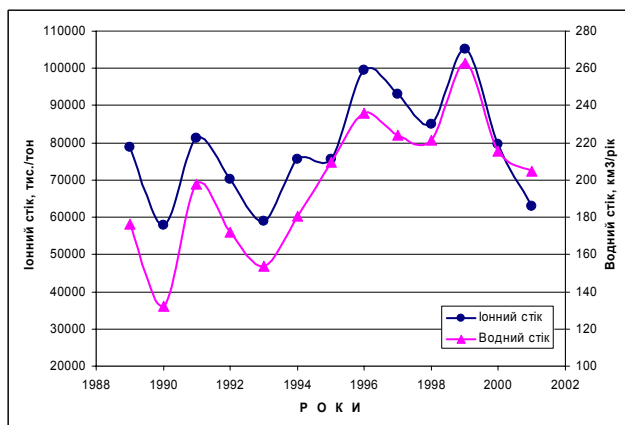


Рис.5. Динаміка іонного та водного стоку р.Дунай протягом 1989-2001рр.

Щоб установити тісноту зв'язку R_i та W протягом досліджуваного періоду обчислили коефіцієнт кореляції r , величина якого досягла 0,87, що говорить про досить тісний зв'язок. Середня квадратична помилка коефіцієнта кореляції δ_r становила 0,066. Співвідношення коефіцієнта кореляції і його квадратичної помилки досягло 13,2. Як зазначено у [1], при величині співвідношення $r/\delta_r > 3$ коефіцієнт кореляції вважається надійним і повністю відображає досліджуваний зв'язок.

Графічний вигляд та аналітичний вираз указаної залежності наведено на рис.6.

Як видно з рис. 5, найбільше відрізняються від теоретичної кривої залежності $R_i = f(W)$ дані за роки з водністю близькою до середньої багаторічної ($W=203 \text{ км}^3$). Це говорить про різні генетичні умови складного процесу формування іонного стоку Дунаю. Якщо в маловодні роки істотним є ґрунтове живлення з його більш мінералізованими

водами, то за умови середньої водності переважаюча роль у формуванні водного стоку належить водопіллю (див. рис.3).

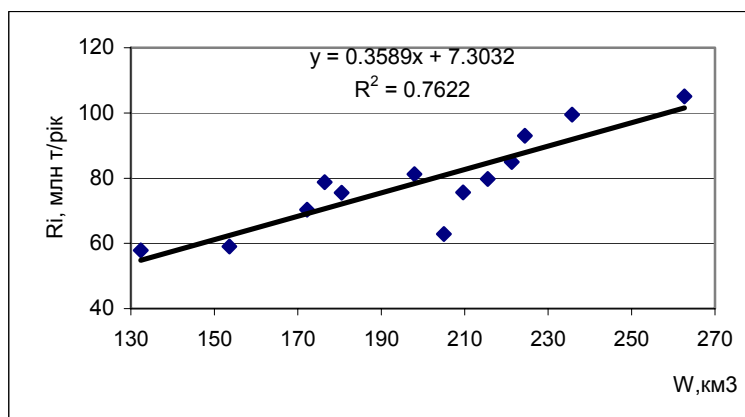


Рис. 6. Залежність іонного стоку від водності р. Дунай, м. Рені ($r=0,87$)

Хімічний склад води у цей час характеризуються незначною мінералізацією, а у процесі його формування важливе значення має розбавлення. Це пояснює істотне зменшення виносу хімічних елементів під час зростання водного стоку на проміжку близькому до середньої багаторічної величини.

Нами проведено дослідження тісноти зв'язку водного стоку і виносу окремих іонів. В якості розрахункового було обрано період багаторічного підвищення водного стоку, що спостерігався протягом 1993 – 2001 рр. Для катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$ коефіцієнт кореляції їх стоку з водним був істотним і становив відповідно 0,83; 0,84 та 0,56. Менший ступінь зв'язку стоку натрію і калію з водністю, найвірогідніше, пов'язаний з тим, що цей параметр визначався розрахунковим методом. Взаємозв'язок із водністю виносу аніонів визначався наступними коефіцієнтами кореляції. Стік домінуючого гідрокарбонатного іону практично повністю визначається об'ємом води, а коефіцієнт кореляції зазначених параметрів досягає 0,94. Коефіцієнт кореляції між хлоридними іонами і W був дещо нижчим і становив 0,75. Тіснота зв'язку виносу SO_4^{2-} з водністю описувалася коефіцієнтом кореляції 0,60, що може свідчити про істотну роль підземних вод у формуванні стоку сульфатних іонів.

Отриманий матеріал дозволяє зробити висновок про переважаючу роль водного стоку у формуванні хімічного виносу з території басейну Дунаю. Таким чином, при проведенні гідротехнічних заходів, пов'язаних зі зменшенням водного стоку, зменшиться і надходження розчинених хімічних речовин до прибережної шельфу північно-західної частини Чорного моря.

Розглядаючи надходження розчинених речовин із річковими водами в море, доцільно зупинитися на їх поведінці у прибережній зоні. Якщо надходження більшості іонів може бути описане процесами простого змішування, то поведінка іона кальцію, що серед вивчених компонентів відзначається найбільшим ступенем неконсервативності, у системі “річка–гирло–море” буде носити більш складний характер. Карбонатні сполуки кальцію відносяться до малорозчинних речовин і здатні змінювати фазовий стан при різкому порушенні фізико-хімічних умов у тому числі під час переходу від прісних до морських екосистем. Води Дунаю протягом досліджуваного періоду при коливанні вмісту HCO_3^- від 158 до 219 мг/дм³ і рН від 7,74 до 8,19 характеризувалися пересиченістю відносно карбонату кальцію, що визначалась у вигляді індексу насичення $SI_{\text{CaCO}_3} = \lg\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{CaCO}_3}}\right)$. Ступінь пересичення відносно карбонату кальцію змінювався за досліджуваний період від 1,09 до 3,17 разу (табл.6).

Таблиця 6

Ступінь пересичення води Дунаю відносно карбонату кальцію

Рік	Ca^{2+} , мг/дм ³	SI	Ступінь пересичення, рази
1989	43,6	0,283	1,92
1990	52,5	0,32	2,09
1991	53,1	0,089	1,23
1992	41,8	0,35	2,24
1993	43,0	0,501	3,17
1994	48,8	0,29	1,95
1995	41,9	0,405	2,54
1996	35,1	0,386	2,43
1997	38,2	0,15	1,41
1998	42,7	0,039	1,09
1999	43,8	0,424	2,65
2000	38,1	0,39	2,45

Незважаючи на пересиченість розчину, випадання хемогенного карбонату кальцію у воді Дунаю не відбувалося, тобто спостерігався метастабільний стан, коли кінетика хімічних реакцій дуже уповільнена. Факторами стабільності карбонатної системи у водному середовищі є незначна концентрація CO_3^{2-} та розчинені гумусові речовини.

Щодо поведінки карбонату кальцію під час змішування річкових і морських вод можна зробити ряд припущень. Під час змішування

морських і річкових вод будуть задіяні декілька протилежно направлених процесів. З однієї сторони підвищення рН води в результаті життєдіяльності фітопланктону та концентрацій Ca^{2+} і CO_3^{2-} буде сприяти зсуву рівноваги вправо і збільшенню пересичення розчину карбонатом кальцію. З іншої сторони, зростання іонної сили призведе до зменшення коефіцієнтів активності Ca^{2+} та CO_3^{2-} і відповідного збільшення розчинності карбонату кальцію. Співвідношення вказаних процесів буде визначати направленість трансформації карбонатно-кальцієвої системи. Найвірогідніше, влітку індекс насичення зростатиме, що, можливо, призведе до часткового переходу CaCO_3 у тверду фазу. Взимку індекс насичення вод прибережної зони зменшиться.

Висновки

1. Розраховано іонний стік Дунаю в Чорне море за сучасний період (1989-2001 рр.) У середньому за вказаний період іонний стік складав 78,73 млн.т/рік, а межі його коливань складали 57,9-105,1 млн.т/рік.

2. Проведені дослідження показали, що стік хімічних елементів із басейну Дунаю визначається переважно природними факторами.

3. Показано, що внутрішньорічний розподіл іонного стоку носить нерівномірний характер. Практично половина (47-49%) всіх розчинених хімічних елементів виноситься водами Дунаю під час весняного водопілля; 31-34% – у період паводків і тільки 20-21% протягом межені.

4. Мінливість хімічного стоку Дунаю визначається концентраціями розчинених у воді елементів та водністю річки. Серед цих факторів об'єм водного стоку є переважаючим.

5. Методами комп'ютерного термодинамічного моделювання розраховано стан карбонатно-кальцієвої системи у воді р.Дунай. Показано, що вказана система знаходиться у стані пересичення відносно карбонату кальцію, однак зсув рівноважного стану у бік утворення твердого осаду CaCO_3 не спостерігається внаслідок незначних концентрацій карбонатних іонів та присутності органічних речовин гумусового походження.

* *

На основе обработки данных системных гидроэкологических исследований Госкомгидромета Украины в створе наблюдения г.Рени рассчитано ежегодный ионный сток Дуная за период 1989-2001 гг. Показанная динамика выноса отдельных элементов химического состава

воды р.Дунай за указанный период и проведен сравнительный анализ стока химических веществ в 50-60 гг. XX ст. Представлена информация о влиянии объема водного стока и концентраций отдельных ионов на динамику стока химических веществ. Сделан вывод об определяющем влиянии водности на динамику ионного стока одной из наибольших рек Европы.

* *

1. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. - М.: Финансы и статистика, 1985.- 487 с.
2. Алевкин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР.- М.: Наука, 1964.- 144 с.
3. Алмазов А.М. Гидрохимия устьевых областей рек Северного Причерноморья. - К.: Наук. думка , 1962. - 255 с.
4. Гидроэкология Украинского участка Дуная и сопредельных водоемов. - К.: Наук. думка, 1993. - 386 с.
5. Закревский Д.В., Пелешенко В.И., Хильчевский В.К. Сток химических компонентов рек Украинской ССР // Водные ресурсы, №6.- 1988.- С.63-73.
6. Материалы первой международной комплексной экспедиции по изучению Дуная (март 1988г.). – Киев, 1989. - Рукопись деп. в ВИНТИ, № 210-B98.
7. Михайлова М.В., Михайлов В.Н., Левашова Е.А., Морозов В.Н. Естественные и антропогенные многолетние изменения стока воды и наносов Дуная и Килийского рукава дельты // Тези доповідей міжнародної конференції “Гідрометеорологія і охорона навколишнього середовища. – 2002.- Одеса: Б.в., 2002.- С.137-138.
8. Пелешенко В.І., Закревський Д.В., Хільчевський В.К. та ін. Про точність розрахунків хімічного стоку // Вісник Київського ун-ту. - Географія, 1983.- Вип.25. - С.29-34.
9. Природные условия взморья реки Дунай и острова Змеиный: современное состояние экосистемы / Под ред. Иванова В.А., Гошовского С.В. – НАН Украины, Морской гидрофизический институт. – Севастополь: Б.и., 1999.- 268 с.
10. Романенко В.Д., Поліщук В.В. та інш. Екологічні проблеми басейну Дунаю в межах України. Гідроекологічне товариство України.- К.:, 1996. – С. 64-88.

11. *Смирнов М.П., Тарасов М.Н., Крючков И.А.* Антропогенная составляющая речного стока органических веществ с территории СССР // Гидрохимические материалы. - Т.106.- 1989.- С. 65-81.
12. *Совга О.Є.* Особливості механізмів функціонування чорноморських екосистем шельфу та пелагіалі: Автореферат дис. ... докт. геогр. наук.- Севастополь: Б.в., 2002. - 36 с.
13. Справочник по гидрохимии / Под ред. *А.М.Никанорова*. - Л.: Гидрометеиздат, 1989.- 391 с.
14. *Чернявская А.П., Денисова А.И., Бабич И.И.* и др. Химический состав воды Дуная // Водные ресурсы. - Т.20. - №4.-1993. - С.440-446.