

**М.В. Захарова, к.г.н., Я.С. Яров, ас.**  
*Одеський державний екологічний університет*

## **ЗАЛЕЖНОСТІ МІЖ ГІДРОХІМІЧНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ВОДИ У РІЧЦІ БАРАБОЙ З ВИКОРИСТАННЯМ КОРЕЛЯЦІЙНОГО АНАЛІЗУ**

*У статті за допомогою кореляційного аналізу досліджено та встановлено залежності між окремими гідрохімічними показниками води у річці Барабой.*

**Ключові слова:** *гідрохімічний режим, кореляційний аналіз, гідроекологічний стан.*

**Вступ.** Якісний і кількісний сольовий склад природних вод – один з найважливіших показників, що визначає можливості її використання в різних галузях народного господарства. В сучасних умовах гідрохімічний режим, рівень забрудненості річки Барабой визначаються складним комплексом природних і антропогенних чинників. Важливу роль у цих процесах відіграють: гідрологічний режим, особливості фізико-географічних, геологічних і гідргеологічних умов у басейні, співвідношення промислового і сільськогосподарського виробництва, особливості та об'єм водокористування.

Басейн р. Барабой знаходиться в зоні активної господарської діяльності у межах Роздільнянського, Біляївського, Овідіопільського районів Одеської області і характеризується високим рівнем урбанізованості (31 населений пункт, 42,6 тис. осіб), сільськогосподарської освоєності (сільгоспугіддя займають 82,1% площі басейну, з яких 89,2% - рілля), зарегульованості (в басейні створено 19 ставків і водосховищ загальним об'ємом 28,2 млн. м<sup>3</sup>, що перевищує у 5,7 разів норму стоку р. Барабой 4,94 млн. м<sup>3</sup>), малою залісеністю водозбору (2,36 %). Все це визначає великий ступінь антропогенного навантаження на екосистему річки і впливає на склад поверхневих вод, залежності між гідрохімічними показниками [1].

Досить важливим з наукової точки зору є пошук взаємозв'язків між вмістом у воді окремих гідрохімічних показників. Їх наявність дозволяє підібрати розрахункові рівняння, що дасть змогу у подальшому вирішувати питання прогнозування якості води в річках, автоматизувати обчислення стоку розчинених речовин. Однак варто зазначити, що подібні зв'язки існують далеко не завжди, що пов'язано як зі складністю умов формування хімічного складу води річок на конкретних водозборах, так і з антропогенним впливом (господарською діяльністю і скидами стічних вод, які спотворюють природний гідрохімічний режим річок). В такому випадку статистичні методи (кореляційний аналіз) можуть бути використані для опису і моделювання багатьох гідрохімічних процесів, особливо на початковому етапі гідрохімічних досліджень [2]. Необхідність вдосконалення системи контролю гідрохімічних показників визначає потребу у підвищенні вимог до інформації про якість вод (точність, рівень її надійності). Одним з способів підвищення достовірності інформації є встановлення закономірностей між різними показниками якості поверхневих вод. Так, в [3-5] такі залежності використані для гідрохімічного районування річок України.

**Мета роботи** – встановлення залежностей між окремими гідрохімічними показниками води р. Барабой, які можна використати в практиці моніторингу.

**Матеріали і методи дослідження.** При виконанні роботи вихідними даними слугували матеріали систематичних гідрохімічних спостережень стану р. Барабой в пункті с. Барабой за 2000-2010 рр., виконані Одеською гідргеолого-меліоративною експедицією Одеського обласного управління водних ресурсів. Використано такий

набір гідрохімічних показників: рН, вміст розчиненого кисню, головні іони, мінералізація, твердість, сполуки азоту, фосфати, БСК<sub>5</sub>, ХСК, СПАР, нафтопродукти.

На концентрацію у воді кожного гідрохімічного компонента можуть впливати:

- часткові фактори (характерні лише для нього);
- загальні фактори (які впливають й на інші компоненти).

В роботі для оцінки зв'язків між гідрохімічними показниками застосовувався метод математичної статистики - кореляційний аналіз, який полягає у встановленні залежності між випадковими величинами (окремими вибірками або багатовимірними групами гідрохімічних показників). Кількісним критерієм тісноти зв'язку між двома ймовірними величинами (розподіленими нормально або логнормально) є коефіцієнт кореляції  $r_{xy}$ . Зв'язки з кореляцією  $r_{xy} \geq 0,6$  вважаються достатньо тісними [2].

Коефіцієнт кореляції ( $r_{xy}$ ) між рядами двох характеристик (x, y) обчислюється за формулою [2]

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta x \cdot \Delta y)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta x^2 \cdot \sum_{i=1}^n \Delta y^2}}, \quad (1)$$

де  $x_i, y_i$  – члени рядів,  $x_0, y_0$  – їх середньоарифметичні значення.

Для масових кореляційних розрахунків найзручнішою є таблична форма запису. Тому при дослідженні взаємної кореляції між комплексом гідролого-гідрохімічних показників складається відповідна кореляційна матриця. Така форма запису дозволяє легко проводити аналіз існуючих внутрішньоіонних зв'язків.

Для оцінки точності розрахунку коефіцієнтів парної кореляції  $r_{xy}$  необхідно визначити середню квадратичну похибку ( $m_r$ ), яка при обсягу вибірки  $n < 100$  розраховується за формулою [2]

$$m_r = \frac{1 - r_{xy}^2}{\sqrt{n - 2}}, \quad (2)$$

де  $n$  – обсяг вибірки.

Оцінка надійності коефіцієнта кореляції виконувалась за допомогою статистики t-критерію Стьюдента за формулою [2]

$$t = \frac{|r_{xy}|}{m_r}. \quad (3)$$

Висновок про достовірність досліджуваного лінійного зв'язку робився для прийнятого рівня значущості ( $q=5\%$ ) і відповідного числа ступенів вільності  $v$ .

**Результати дослідження та їх аналіз.** Обробка рядів виміряних концентрацій гідрохімічних показників р. Барабой за допомогою комп'ютерної програми Microsoft Excel дала можливість одержати кореляційну матрицю (табл. 1) та виділити в ній тісні міжіонні зв'язки. Всього було виявлено 19 кореляційних зв'язків між концентраціями гідрохімічних показників, для яких були побудовані відповідні графічні залежності (як приклад, один з них наводиться на рис. 1).

Таблиця 1 – Матриця коефіцієнтів парної кореляції між гідрохімічними показниками води р. Барабой – с. Барабой (2000-2010 рр.)

Показники	[O <sub>2</sub> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[K <sup>+</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	∑іонів	Твердість	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[NH <sub>4</sub> ]	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	БСК <sub>5</sub>	ХСК	СПАР	Нафтопродукти	[Fe <sub>заг</sub> ]
pH	0,29	0,07	0,19	0,12	0,01	0,14	0,20	0,13	0,19	0,14	0,30	0,07	-0,11	-0,18	-0,12	-0,07	0,00	-0,15	-0,05
[O <sub>2</sub> ]	1	-0,06	0,02	-0,15	0,05	0,13	0,03	-0,14	-0,02	0,30	0,25	-0,23	-0,12	-0,32	-0,47	-0,15	0,00	0,34	-0,11
[Ca <sup>2+</sup> ]		1	<u>0,79</u>	<u>0,72</u>	0,15	0,54	<u>0,77</u>	<u>0,78</u>	<u>0,81</u>	<u>0,77</u>	0,44	-0,07	0,00	0,33	-0,16	0,29	0,12	0,21	0,09
[Mg <sup>2+</sup> ]			1	<u>0,73</u>	0,25	0,41	<u>0,89</u>	<u>0,82</u>	<u>0,90</u>	<u>0,87</u>	0,58	0,00	-0,14	0,06	-0,22	0,26	0,14	0,14	0,15
[Na <sup>+</sup> ]				1	0,18	0,34	<u>0,92</u>	<u>0,86</u>	<u>0,92</u>	<u>0,66</u>	-0,26	0,18	-0,04	0,29	-0,05	0,65	0,28	0,30	0,06
[K <sup>+</sup> ]					1	0,13	0,17	0,27	0,22	0,18	0,32	0,04	-0,11	0,03	-0,36	0,04	0,07	0,33	-0,42
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]						1	0,44	0,34	0,45	0,37	0,49	-0,14	-0,02	0,25	-0,20	0,18	0,02	0,22	-0,18
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]							1	<u>0,80</u>	-0,28	-0,36	0,54	-0,01	-0,15	0,17	-0,25	0,51	0,32	0,33	0,08
[Cl <sup>-</sup> ]								1	<u>0,89</u>	<u>0,78</u>	0,40	0,37	0,06	0,30	-0,09	0,47	0,03	0,23	0,15
∑іонів									1	<u>0,82</u>	0,56	0,10	-0,15	0,18	-0,20	0,48	0,22	0,30	0,09
Твердість										1	0,57	0,00	-0,07	0,17	-0,29	0,21	0,20	0,39	0,15
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]											1	0,03	-0,21	-0,13	-0,16	0,36	0,14	0,30	-0,20
[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]												1	0,46	0,27	0,40	0,45	-0,17	-0,15	0,21
[NH <sub>4</sub> ]													1	0,35	0,06	0,04	-0,07	-0,17	0,39
[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]														1	0,08	0,43	0,05	-0,13	0,10
БСК <sub>5</sub>															1	0,15	-0,09	-0,34	0,33
ХСК																1	0,21	0,16	-0,01
СПАР																	1	0,09	0,18
Нафтопродукти																		1	-0,36
[Fe <sub>заг</sub> ]																			1

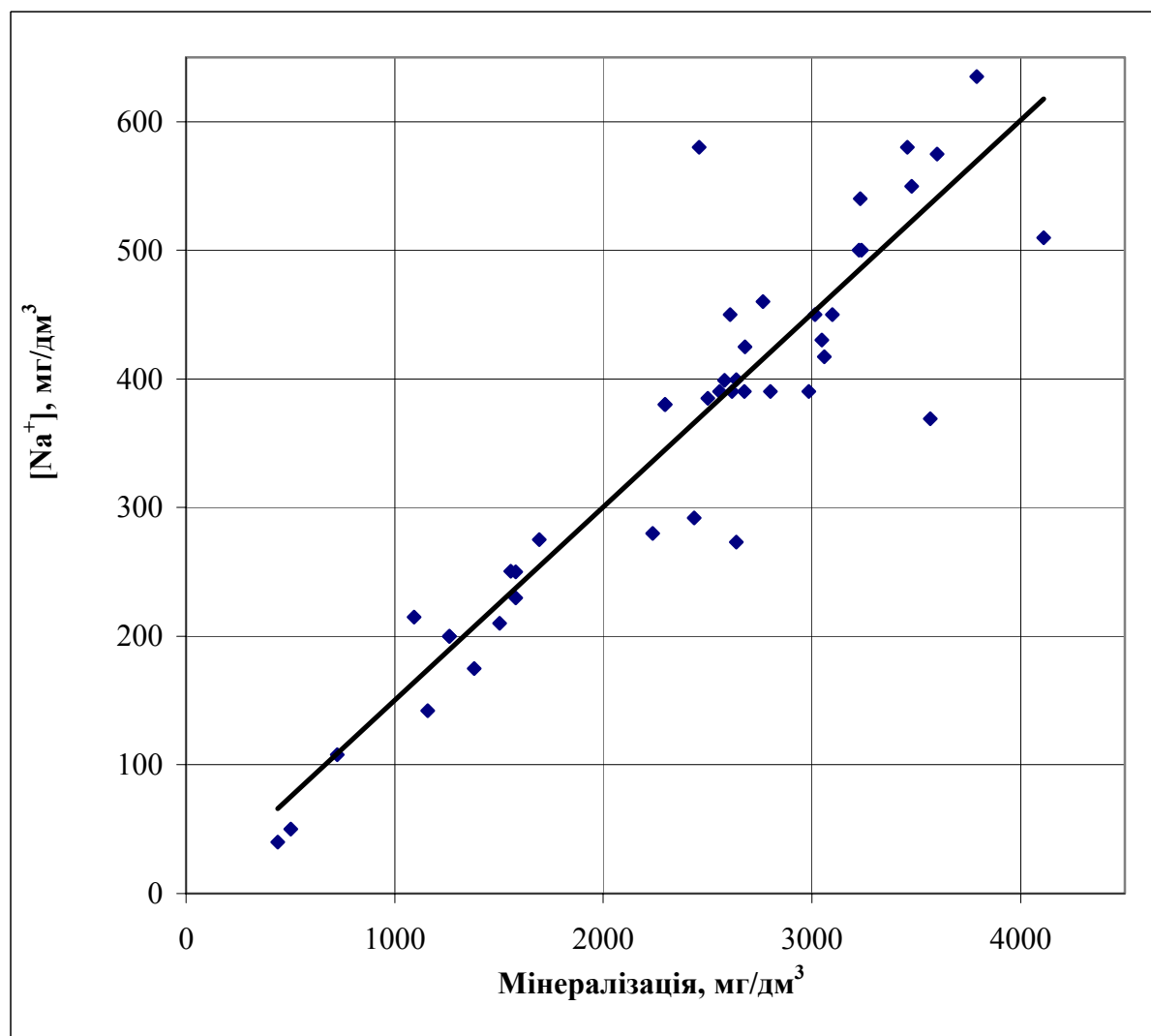


Рис. 1– Залежність  $[Na^+]=f([\Sigma \text{іонів}])$  р. Барабой в пункті с. Барабой за 2000 - 2010 рр.

Аналіз кореляційної матриці р. Барабой свідчить про те, що між головними іонами (за винятком гідрокарбонатів) виявлено досить значущі за тісністю зв'язки з коефіцієнтами кореляції від 0,66 до 0,92 (наприклад, концентрація кальцію пов'язана з вмістом іонів магнію, натрію, сульфатів, хлоридів, показником твердості і мінералізації). Всі виявлені зв'язки є прямими – при зростанні концентрації одного компонента збільшується вміст іншого. В той же час не було виявлено значимих за тісністю зв'язків серед сполук азоту, фосфатів, нафтопродуктів, розчиненого кисню, рН, СПАР, ХСК, БСК<sub>5</sub>, заліза, які переважно мають антропогенне походження, характеризуючи ступінь забруднення води. Це свідчить про те, що антропогенна діяльність значно впливає на режим біогенних сполук і показників забруднення води у р. Барабой.

В табл. 2 наведено перелік кореляційних пар, відповідні коефіцієнти кореляції  $r_{xy}$ , похибки  $m_r$ , значення коефіцієнтів регресії  $a$  в лінійному рівнянні зв'язку типу  $y=a x \pm b$  де  $x, y$  - концентрації гідрохімічних показників,  $a$  - коефіцієнти регресії. В усіх випадках критичне значення t-критерію Стьюдента для  $q=5\%$  ( $t_m$  змінювалось від 2,02 до 2,04) значно менше за фактичне ( $t_m \ll t$ ). Отже, в усіх випадках величини коефіцієнтів кореляції між гідрохімічними показниками можна вважати достовірною існуючими.

Таблиця 2 – Результати кореляційного аналізу зв'язків між окремими гідрохімічними показниками води р. Барабой – с. Барабой (2000 - 2010 рр.)

Кореляційні пари	Коефіцієнт регресії $a$	Коефіцієнт кореляції $r_{xy}$	Середня квадратична похибка коефіцієнта кореляції $m_r$	Фактичне значення критерію Стьюдента $t$	Критичне значення критерію Стьюдента $t_m$
$[Mg^{2+}] = f([Ca^{2+}])$	0,6621	0,79	0,057	13,8	2,02
$[Na^+] = f([Ca^{2+}])$	1,6712	0,72	0,073	9,8	2,02
$[Na^+] = f([Mg^{2+}])$	2,4263	0,73	0,071	10,3	2,02
$[SO_4^{2-}] = f([Ca^{2+}])$	4,6352	0,77	0,062	13,4	2,02
$[SO_4^{2-}] = f([Mg^{2+}])$	6,8864	0,89	0,032	28,1	2,02
$[SO_4^{2-}] = f([Na^+])$	2,7334	0,92	0,023	39,3	2,02
$[Ca^{2+}] = f([Cl^-])$	0,4348	0,78	0,06	13,1	2,02
$[Mg^{2+}] = f([Cl^-])$	0,2981	0,82	0,05	16,4	2,02
$[Na^+] = f([Cl^-])$	0,7617	0,86	0,04	21,7	2,02
$[SO_4^{2-}] = f([Cl^-])$	2,0861	0,80	0,055	14,6	2,02
$[Ca^{2+}] = f([\sum \text{іонів}])$	0,0855	0,81	0,052	15,4	2,02
$[Mg^{2+}] = f([\sum \text{іонів}])$	0,059	0,90	0,029	31,1	2,02
$[Na^+] = f([\sum \text{іонів}])$	0,1503	0,92	0,023	39,3	2,02
$[Cl^-] = f([\sum \text{іонів}])$	0,1928	0,89	0,032	28,1	2,02
$[Ca^{2+}] = f([\text{твердість}])$	9,2544	0,77	0,074	10,4	2,04
$[Mg^{2+}] = f([\text{твердість}])$	6,4664	0,87	0,044	19,6	2,04
$[Cl^-] = f([\text{твердість}])$	20,157	0,78	0,071	10,9	2,04
$[Na^+] = f([\text{твердість}])$	16,229	0,66	0,059	13,7	2,04
$[\sum \text{іонів}] = f([\text{твердість}])$	107,78	0,82	0,103	6,41	2,04

На хімічний склад води р. Барабой значною мірою впливають сучасні кліматичні і гідрогеологічні умови її басейну, а також поверхневий стік з сільгоспугідь, скиди зворотних вод зі зрошувальних мереж і ґрунтові води, які зумовлюють підвищену мінералізацію води, в якій домінуючими іонами виступають кальцій, магній, натрій, хлориди, сульфати [1,6,7]. Тісні зв'язки мінералізації і вказаних показників можна пояснити тим, що згідно класифікації О.А. Альокіна, води р. Барабой належать до хлоридного класу, кальцієво-магнієвої групи, III типу [1]. Природні гідрогеологічні особливості зумовлюють підвищену твердість води р. Барабой, що пояснює тісні залежності твердості води від іонів, які її формують (кальцій, магній, хлориди). Аналогічно пояснюється зв'язок «твердість – мінералізація». Переважання у воді р. Барабой солей хлоридів і сульфатів пояснюється зв'язками між іонами хлоридів і сульфатів, з одного боку, та іонами кальцію, магнію, натрію, з іншого [4].

Поверхневі води річки Барабой характеризуються підвищеною мінералізацією (за даними [1] середньорічна мінералізація 1431 мг/дм<sup>3</sup>) внаслідок переважання в них протягом року високомінералізованих вод ґрунтового походження, які залягають у водоносних горизонтах четвертинної, неогенової, палеогенової, мелової і кембрійської систем, складених засоленими осадовими породами [1]. На об'єми і режим розвантаження в річку Барабой ґрунтових вод досить істотно впливає водогосподарська діяльність, оскільки втрати води з каналів і водосховищ Нижньодністровської зрошувальної системи (НДЗС) призводять до штучного поповнення водоносних горизонтів і активізують їх промивання від водорозчинних солей. Під час багаторічної експлуатації зрошувальних мереж в районі НДЗС відбуваються процеси вторинного

засолювання і осолонцювання земель [1]. Детальний механізм утворення і наслідків цього процесу описано у [6].

Ще одним механізмом впливу на гідрохімічний режим р. Барабой є Барабойське і Санжейське водосховища, з яких періодично здійснюються попуски вод для промивки і забезпечення санітарного стану середньої і нижньої ділянок річки. Якість води Барабойського водосховища значно краща, ніж у р. Барабой та Санжейському водосховищі. Це зумовлено тим, що у Санжейське водосховище надходять і накопичуються дренажні технологічні скиди НДЗС і забруднена вода середньої ділянки р. Барабой, в той же час самоочисні можливості водосховища обмежені його незначними розмірами (при НПР площа водного дзеркала становить 65,25 га, об'єм води - 793 тис. м<sup>3</sup>). В той же час, у досить велике Барабойське водосховище (при НПР площа дзеркала становить 382,5 га, об'єм води - 23,97 млн. м<sup>3</sup>) у сезон поливу - з травня по жовтень, активно подається більш свіжа вода з р. Дністер по спеціальному Барабойському підвідному каналу [8, 9].

**Висновки.** В результаті оцінки кореляційних залежностей між гідрохімічними показниками води р. Барабой було одержано 19 статистично значущих зв'язків між головними іонами. Одержані залежності між окремими гідрохімічними показниками мають високі коефіцієнти кореляції і можуть бути використані природоохоронними установами Одеської області в практичній діяльності.

### Список літератури

1. *Паспорт* реки Барабой. – Одесса: Госкомводхоз Украины, 1992. – 180 с.
2. *Ігошин М.І.* Математичні методи і моделювання у фізичній географії: Підручник, Практикум. – Одеса: Астропринт, 2005. – 464 с.
3. *Ресурсы* поверхностных вод СССР. – Т.6. Украина и Молдавия, Вып.1. Западная Украина и Молдавия / Под ред. М.С. Каганера. – Л.: Гидрометеиздат, 1969. – 900 с.
4. *Пелешенко В.І., Хільчевський В.К.* Загальна гідрохімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 384 с.
5. *Гончар О.М., Горшеніна Л.В.* Оцінка залежностей між гідрохімічними показниками з використанням кореляційного аналізу (на прикладі басейну Дністра)// Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2007. – Т.13. – С. 152-158.
6. *Гордеев П.В., Шемелина В.А., Шулякова О.К.* Гидрогеология: Учебное пособие для геологоразведочных техникумов. – М.: Высшая школа., 1990. – 448 с.
7. *Руководство* по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 540 с.
8. *Правила* эксплуатации Барабойского водохранилища. – Одесса: Госкомводхоз Украины, 2003. – 80 с.
9. *Правила* эксплуатации Санжейского водохранилища. – Одесса: Госкомводхоз Украины, 2003. – 110 с.

### **Зависимости между гидрохимическими показателями воды реки Барабой с использованием корреляционного анализа. Захарова М.В., Яров Я.С.**

*В статье при помощи корреляционного анализа исследованы и установлены зависимости между отдельными гидрохимическими показателями воды в реке Барабой.*

**Ключевые слова:** гидрохимический режим, корреляционный анализ, гидроэкологическое состояние

### **The connection between the hydrochemical indicators of Baraboy river with the use of correlation analysis. Zaharova M.V., Yarov Y.S.**

*In this article the dependences between some hydrochemical indexes of waters of Baraboy river by cross-correlation analysis are investigated and set.*

**Keywords:** hydrochemical mode, cross-correlation analysis, hydroecology state