

Гістерезис нітратних сполук на малому водозборі лісостепової зони України

Н.М. Осадча, А.С. Бончковський, В.В. Осипов, В.І. Осадчий, 2024

Український гідрометеорологічний інститут ДСНС та НАН України, Київ, Україна
Надійшла 19 червня 2024 р.

Мета дослідження — визначення зв'язку між витратами води та концентрацією нітратних сполук нітрогену в річці під час водопілля та дощових паводків. Дослідження проведено на малому експериментальному водозборі р. Богуславка в лісостеповій зоні України, більша частина якого використовується для аграрного виробництва.

Метод аналізу гістерезису нітратних сполук (під гістерезисом розуміють явище відставання реакції відгуку системи на дію чинника, що пов'язується з «пам'яттю» про його попередню дію) дав можливість отримати нову інформацію про особливості надходження нітратних сполук нітрогену під час стокоформуючих явищ.

У період водопілля найвищі концентрації нітратних сполук у воді спостерігалися перед початком сніготанення. Різке збільшення витрат води приводило до зменшення вмісту $N-NO_3^-$, який починав зростати на спадному лімбі гідрографа стоку. Під час водопілля 2017—2018 рр. сформувався гістерезис із петлею проти годинникової стрілки, який засвідчив, що основний запас нітратних сполук надходив із віддалених джерел. У 2017 р. верхні промерзлі горизонти ґрунту не брали участі у формуванні потоку, тоді як у 2018 р. затяжне водопілля зумовило промивання ґрунтів прибережної зони.

У період літніх паводків концентрації $N-NO_3^-$ у воді річки на фазі спаду гідрографа були спричинені значними показниками емісії нітрогену і перевищували концентрації до початку події. Петля гістерезису була спрямована за годинниковою стрілкою, що вказувало на вищу концентрацію нітратних сполук у прибережній зоні. Під час дощу з вологими попередніми умовами форма гістерезису була складною і нагадувала 8-подібну. У такому випадку зростання концентрацій у потоці починалося ще на лімбі підйому гідрографа.

За умови поєднання сніготанення з дощами або затяжних дощів літнього періоду утворювався двопіковий гідрограф, а індекс гістерезису другого з них був значно меншим за перший. На площу петлі гістерезису істотно впливали умови попереднього зволоження.

Ключові слова: гістерезис, нітратні сполуки нітрогену, водопілля, дощовий паводок, водозбір сільськогосподарського використання.

Вступ. Україна запровадила екологічний принцип управління водними ресурсами, який ґрунтується на підході, закладеному у Водній рамковій директиві ЄС і містить у своїй основі План управління річковим басейном (ПУРБ). У ПУРБі, який готується кожні шість років, має бути висвітлено антропогенне навантаження, визначено

екологічний стан масивів поверхневих і підземних вод та розроблено покроковий план заходів для досягнення ними «доброго» екологічного стану.

Ключовим критерієм напрацювання ефективних заходів є визначення кількісних показників, а також джерел та основних шляхів надходження забруднюючих речо-

Citation: Osadcha, N.M., Bonchkovskiy, A.S., Osypov, V.V., & Osadchyi, V.I. (2024). Nitrate hysteresis in a small catchment of the Ukrainian forest-steppe zone. *Geofizychnyi Zhurnal*, 46(4), 116—133. <https://doi.org/10.24028/gj.v46i4.306510>.

Publisher Subbotin Institute of Geophysics of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>).

вин у водний об'єкт. Це завдання найчастіше вирішується методом моделювання, в основі якого велику вагу має гідрологічне прогнозування.

Автори огляду [Hrachowitz et al., 2013a] зазначили, що гідрологічні моделі досі містять низку невизначеностей, спричинених недостатнім теоретичним обґрунтуванням процесів у гідрологічній системі. Міжнародною асоціацією з гідрології з метою поглиблення теоретичної бази фізичних процесів, які відбуваються на річковому водозборі під час формування стоку та зворотних зв'язків між ними, було започатковано спеціальну 10-річну програму Predictions in Ungauged Basins (PUB), а європейські країни створили мережу експериментальних репрезентативних басейнів (ERB Euro-Mediterranean Network of Experimental and Representative Basins (<https://erb-network.simdif.com>)).

Для характеристики процесів змішування водних потоків на дослідницьких водозборах широко використовуються такий діагностичний апарат як аналіз гістерезису. Під гістерезисом розуміють явище відставання реакції відгуку системи на дію чинника, що пов'язується з «пам'яттю» про його попередню дію [Zuesso et al., 2016; Gharari, Razavi, 2018]. Це означає, що за наявності гістерезису функціональна залежність між вхідними і вихідними параметрами гідрологічної системи порушується і одному й тому самому значенню незалежного аргументу можуть відповідати різні значення залежної функції. У графічному відображенні причинно-наслідковий зв'язок між двома параметрами описується характерною петлею, тому такі системи часто називають залежними від пройденого шляху [Maiergoyz et al., 2003; Morris, 2012].

Форма і напрямок петель гістерезису можуть бути використані як діагностичний інструмент для аналізу шляхів транспортування речовин у річкову мережу [Ross et al., 2022]. Граховіч із співавторами [Hrachowitz et al., 2013a] звертав увагу, що для пояснення гістерезису необхідно враховувати не лише кількість накопиче-

ної на водозборі води, а й те, де і як вона зберігається у системі.

Явище гістерезису часто зустрічається в найрізноманітніших природних і штучних системах. Зокрема, він був ідентифікований під час вивчення реакції фітопланктону на забруднення води [Schindler, 2006; Smith et al., 2010; Paerl, Otten, 2013; Milan et al., 2022], проявляється у взаємозв'язку показників водного стоку з багатьма іншими гідрологічними змінними [Andermann et al., 2012; Fovet et al., 2015; Gharari, Razavi, 2018], змінах вмісту компонентів хімічного складу води на дію різноманітних чинників [Williams, 1989; Carpenter et al., 1998; Siwek et al., 2013; Ross et al., 2022].

Класифікацію петель гістерезису вперше було запропоновано Вільямсом [Williams, 1989]. За зміною співвідношення концентрації елементу (C) і витрат води (Q) протягом гідрологічного явища він відзначав п'ять основних типів: 1) пряма лінія; 2) петля за годинниковою стрілкою; 3) петля проти годинникової стрілки; 4) пряма з петлею; 5) 8-подібна петля. Пізніше автори публікації [Zuesso et al., 2016] розширили цей перелік до восьми класів. Серед них залежна змінна на висхідній гілці аргументу може зменшуватись, збільшуватись або залишатись незмінною. В останньому випадку подальшу класифікацію проводять за характером зміни залежного параметру на низхідній гілці незалежного аргументу. Напрямок зміни залежного параметру може відбуватися за годинниковою стрілкою або проти неї, а також мати 8-подібну форму з переважаючим напрямком за годинниковою стрілкою або проти неї.

У ПУРБах річкових басейнів України забруднення вод біогенними елементами (сполуками нітрогену і фосфору) визначено як одну з головних водно-екологічних проблем. Біогенні елементи можуть надходити у водні об'єкти від точкових і дифузних джерел. Серед них подолання впливу останніх є складним управлінським завданням і потребує встановлення локалізації основних джерел та шляхів надходження.

Вивчення механізмів транспортування елементів у межах водозборів показало,

що емісійні потоки переважно надходять під час повеней та зливових паводків і відрізняються для різних водозборів [Siwek et al., 2013; Ockenden et al., 2017] і показників [Chen et al., 2012]. Під час стокових явищ зазвичай спостерігається гістерезис, аналіз якого веде до кращого розуміння нелінійних процесів, що лежать в основі формування емісійних потоків речовин.

У фокусі нашої уваги були насамперед легкорозчинні сполуки $N-NO_3^-$, які накопичуються на водозбірній площі внаслідок сільськогосподарської діяльності і легко вимиваються дощовими та талими водами. Важливою перевагою нітратних сполук також є їхня консервативність, що дає змогу розглядати ці сполуки як трасери. Підвищений вміст у воді сполук нітрогену несе для водних об'єктів загрозу евтрофікації, а в підземних водах, які в сільській місцевості використовуються для питних цілей, може приводити до метгемоглобемії у дітей [Grizzetti et al., 2011]. У зв'язку з цим вміст сполук $N-NO_3^-$ у воді обмежується $11,3 \text{ мг/дм}^3$.

Отже, метою даної роботи було: 1) оцінити характер взаємозв'язку між витратами води і концентраціями азоту нітратної форми; 2) зробити висновок про джерела та ймовірні шляхи надходження $N-NO_3^-$ у русло мережу річок.

Матеріали і методи. Характеристика досліджуваного басейну. Дослідження проводились на малому експериментальному водозборі р. Богуславка, розташованому на Придніпровській височині у лісостеповій зоні України (рис. 1). Річка Богуславка бере початок із джерел біля с. Туники, впадає у р. Рось у межах м. Богуслав і має добре виражене русло. Абсолютні відмітки поверхні коливаються у межах 210—220 м над рівнем моря, середній ухил водозбору 97,2 ‰. Площа досліджуваного водозбору, яка замикається нижнім створом, становить $12,6 \text{ км}^2$.

Клімат помірно-континентальний з теплим літом та м'якою зимою, протягом якої трапляються часті відлиги. Середньорічна температура повітря становить близько 7°C . Найхолодніший місяць — лютий, най-

тепліший — липень. Середня річна сума опадів становить 508 мм, з яких 362 мм випадає у теплий період року у вигляді злив. Найбільшу місячну суму опадів зафіксовано у липні [Матеріали..., 1990].

Поверхня водозбору розчленована глибокими (30—50 м) балками та ярами. Долина річки має одну надзаплавну терасу. У геологічній будові беруть участь докембрійські граніти, перекриті дрібнозернистими пісками потужністю понад 20 м. Вододільні ділянки складені четвертинними відкладами, у геологічному розрізі яких виділяють добре проникні лесоподібні суглинки. З глибиною вони змінюються на різнозернисті шаруваті піски, а далі — на моренний суглинок. Останній слугує водотривом для верхнього горизонту ґрунтових вод, який не має суцільного поширення (верховодка) і може зникати у посушливі роки. Другий горизонт є постійним, приурочений до пісків полтавського ярусу, а також тріщинуватої зони кристалічних порід.

У ґрунтовому покриві домінують чорноземи різної гумусності на лесоподібних суглинках. Заплави вкриті лучними ґрунтами.

У північній частині поширені лісові масиви, які займають ~38 % водозбору. На

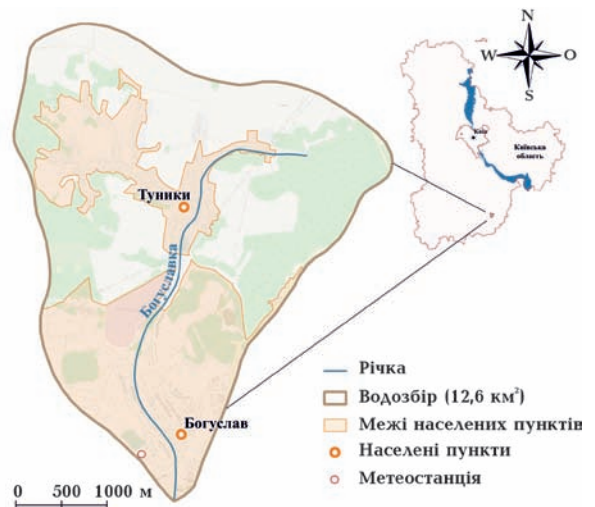


Рис. 1. Схема експериментального басейну р. Богуславка.

Fig. 1. Scheme of the experimental basin of the Boguslavka River.

решті басейну р. Богуславка розташовані присадибні ділянки місцевого населення, які обробляються традиційними методами.

Збір даних. Регулярні спостереження на експериментальному водозборі р. Богуславка були започатковані протягом 2016—2024 рр. і стосувались кожного явища стрімкої зміни водності річки, яке формувалося внаслідок випадіння опадів і сніготанення. Початком такого явища вважали зростання рівня води у річці на 20 % порівняно з базовим стоком. Замикальний створ облаштований трапецієвидним водозливом. Витрати води перераховували на основі даних про її рівні, які фіксувалися безперервно за допомогою датчика рівня напірного типу зі стрічковим самописцем. Метеорологічні дані отримували з метеомайданчику, розташованого на території Богуславської експериментальної бази УкрГМІ неподалік водомірного посту. Дослідження розпочалися із щоденним кроком у 2016 р. і тривають дотепер. Нами були використані щоденні дані про опади і температуру повітря. Опади реєстрували як опадоміром, так і плювіографом. Згідно зі стандартним регламентом, температуру і опади вимірювали тричі на добу. Плювіограф дає можливість вимірювати опади безперервно, далі вони розшифровувались з 10-хвилинним кроком.

Сила і масштаб гістерезису значною мірою визначаються швидкістю розвитку процесів промивання ґрунтів, що на перший план ставить значення часового масштабу спостережень [Gharari, Razavi, 2018]. У публікаціях [Lloyd et al., 2016; Zucco et al., 2016] представлено результати, отримані за допомогою автоматичних пробовідбірників, які збирали зразки з 15-хвилинним кроком. Україна ще не має подібного обладнання. Дані щодо зміни кількості опадів і витрат води фіксували за допомогою самописців і описували з високою дискретністю, тоді як відбір проб води проводився мануально з частотою, що залежала від швидкості зміни рівня води в річці. У цілому притримувались інтервалу 10 см зміни рівня. Визначення вмісту нітратних сполук проводили спектрометричним ме-

тодом відповідно до стандартних методик [Набиванець та ін., 2007]. Зміна вмісту нітратних сполук у воді між сусідніми відборами відтворювалась шляхом лінійної інтерполяції.

Методи аналізу гістерезису. Для аналізу гістерезису використовують як емпіричні, так і модельні підходи. Емпіричні методи дають змогу охарактеризувати форму і напрямок його петлі шляхом обчислення співвідношення C/Q на окремих етапах гідрологічної події.

Для моделювання явища гістерезису використовують теорії Прейзаха, залежних і незалежних доменів, штучні нейронні мережі, а також розробляють моделі, які ґрунтуються на фізичних процесах. Однак моделювання гістерезису в гідрології досі не набуло значного поширення [O'Keefe, Flynn, 2007].

Переваги і недоліки кожного з цих підходів детально обговорюються в статті [Gharari, Razavi, 2018]. Автори зазначають, що емпіричні підходи відтворюють гістерезис на рівні досліджуваної системи, тоді як сучасне покоління процес-орієнтованих моделей дозволяє його масштабувати на більші басейни, а при зменшенні масштабу виникають істотні невизначеності.

З огляду на це, у своїй роботі ми притримувались емпіричного підходу. На початковому етапі вивчення гістерезису обчислювали співвідношення C/Q на висхідній і спадаючій гілках гідрографу стоку [Williams, 1989]. Пізніше для визначення форми і напрямку петлі стали використовувати безрозмірні індекси гістерезису (ІГ), що дають змогу порівнювати не лише різні гідрологічні явища, а й водозбори. За умови $ІГ > 1$ — напрямом петлі йде за годинниковою стрілкою, коли $ІГ < 1$ — проти годинникової стрілки. За методом [Lawler et al., 2006] товщину петлі гістерезису вимірюють у середній (50 %) точці витрат води. Розрахований таким чином ІГ зазнає викривлення у випадку 8-подібної петлі гістерезису [Lloyd et al., 2016] або при збільшенні концентрацій елемента [Aich et al., 2014].

У цьому дослідженні ми описували гідрологічні події за допомогою покращеного

методу Ллойда [Lloyd et al., 2015], у якому застосовується зміна значень концентрацій нітратних сполук на висхідній і спадаючій гілках гідрографа з кроком $Q=5\%$.

З метою подальшого порівняння окремих явищ стоку розрахунок ІГ проводили після попередньої нормалізації даних за методами [Lloyd et al., 2015; Zuesco et al., 2016], що дало можливість усунути вплив зміни базового значення витрат води:

$$\text{нормалізований } Q_i = \frac{Q_i - Q_{\min}}{Q_{\max} - Q_{\min}},$$

$$\text{нормалізований } C_i = \frac{C_i - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}},$$

де Q_i і C_i — витрата води i -ї забезпеченості та відповідна концентрація нітрогену нітратного; Q_{\max} і C_{\max} — максимальні показники за період явища стоку; Q_{\min} і C_{\min}

— мінімальні показники за період явища стоку.

ІГ розраховувався як

$$\text{ІГ}_{Q_i} = C_{RL_{Q_i}} - C_{FL_{Q_i}},$$

де ІГ_{Q_i} — величина ІГ за витрати води i -ї забезпеченості; $C_{RL_{Q_i}}$ — концентрація нітратних сполук на фазі підйому гідрографа за витрати води i -ї забезпеченості водного стоку; $C_{FL_{Q_i}}$ — концентрація нітратних сполук на фазі спаду гідрографа за витрати води i -ї забезпеченості водного стоку.

Криву забезпеченості побудовано у середовищі Excel. Розрахунки проводили з кроком 5% забезпеченості водного стоку.

Результати та їх обговорення. Утворення явища гістерезису під час емісії нітратних сполук розглядали на прикладі спостережень 2017—2018 рр., що охоплювали

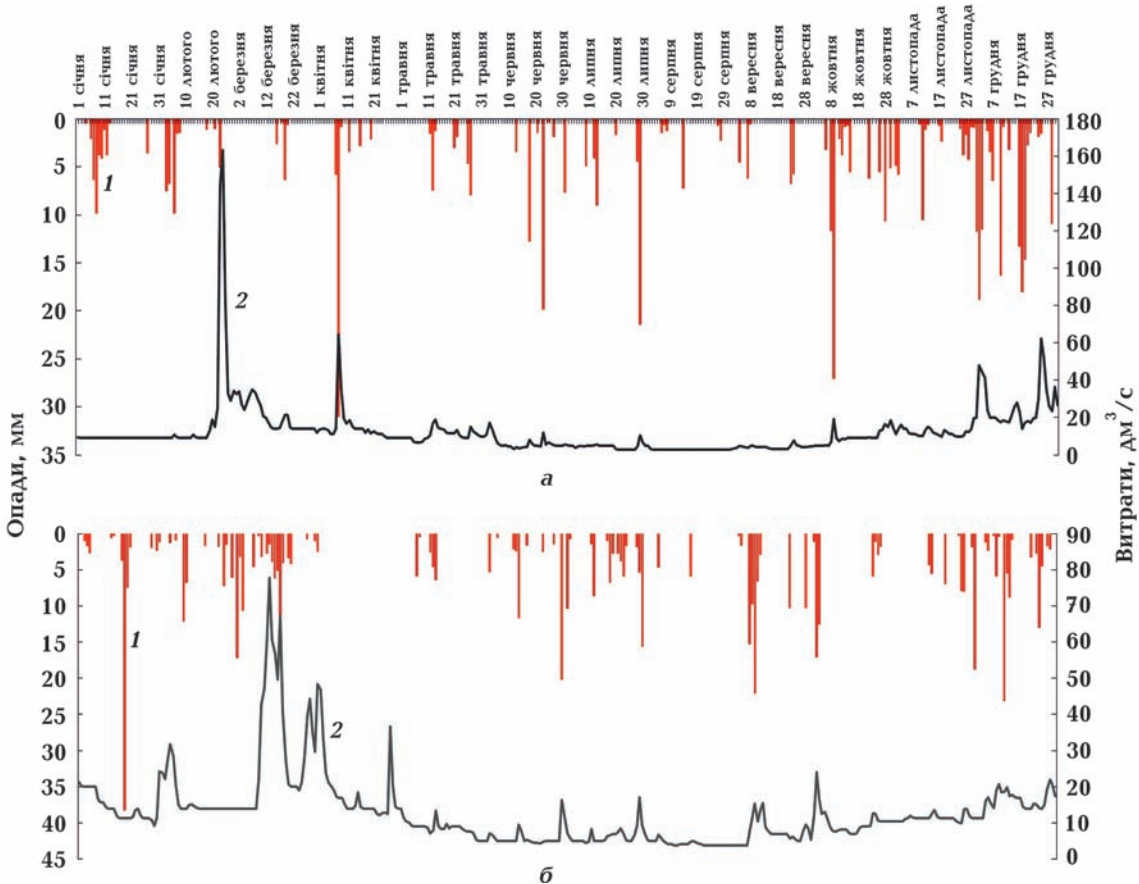


Рис. 2. Добовий хід опадів і витрат води у басейні р. Богуславки: а — 2017 р.; б — 2018 р.; 1 — опади; 2 — витрати.

Fig. 2. Daily precipitation and water flow in the Bohuslavka River basin: а — 2017, б — 2018; 1 — precipitation; 2 — consumption.

явища весняної повені і дощових паводків, включаючи паводок 2019 р.

Повінь у р. Богуславка трапляється на весні і формується внаслідок переходу температури повітря через 0 °С. Пік гідрографа переважно спричиняється таненням снігових запасів, які накопичилися протягом зимового періоду (2017 р.), або має змішане сніго-дощове живлення, як це було у 2018 р., коли у період повені випало 49 мм опадів. У 2019 р. виразної повені не спостерігалось, тому її не брали до уваги.

Водопілля 2017 р. тривало 9 діб (18—27 лютого) і за цей час сформувався практично симетричний гідрограф стоку. На його зростаючому лімбі витрати води стрімко збільшилися від 9 до 308 дм³/с, повернувшись до 29,2 дм³/с на фазі спаду (рис. 2, а). Після цього тривала 30-денна рецесія стоку, яка завершилась поверненням витрати води до значень перед початком сніготанення.

Водопілля 2018 р. мало значно складніший характер і проявилось послідовністю з двох піків. Перший пік утворився внаслідок відлиги протягом 5—16 березня, на фоні чого додатково випало 45,8 мм опадів. У період 17—24 березня температура повітря опустилася нижче 0 °С, однак 17 березня додатково випало ще 15 мм опадів, що сприяло формуванню другого піку гідрографу (рис. 2, б). Загалом явище водопілля тривало протягом 15 діб, в кінці якого витрати води повернулись до значень наприкінці зимової межні.

Концентрації нітратних сполук у 2017 р. змінювались протилежно до витрат. За період сніготанення 2017 р. у річкову мережу надійшло 183 кг сполук нітрогену, з яких 38 % на фазі підйому витрат, а решта — на спадаючому лімбі. Протягом наступного місяця спостерігалась рецесія водного стоку до досягнення витратами значень початку водопілля. Під час рецесії спостерігались найвищі концентрації N-NO₃⁻, а емісія нітратних сполук становила 264 кг і перевищила відповідні значення періоду водопілля (рис. 3, а). Концентрації нітратних сполук у 2018 р. також змінювались антибатно до коливання водності. При

цьому на спаді другого піку їхні значення істотно збільшилися (рис. 3, б).

У період водопілля 2017 р. індекс гістерезису, який репрезентує площу його петлі, протягом цієї події був невисоким і становив -0,021. Від'ємне значення свідчить про напрямок петлі проти годинникової стрілки (рис. 4, а). Протягом першого та другого піків водопілля 2018 р. спостерігався значно більший гістерезис, значення ІГ становило відповідно 0,25 та -0,13. Особливістю цієї гідрологічної події стало різне спрямування петлі гістерезису, протягом першого піку він був за годинниковою стрілкою, а під час другого піку змінив свій напрямок проти неї.

Під час водопілля 2017 р. у річкову мережу було вимито 143 кг сполук нітрогену нітратного, з них 80,8 кг (56,5 %) надійшло під

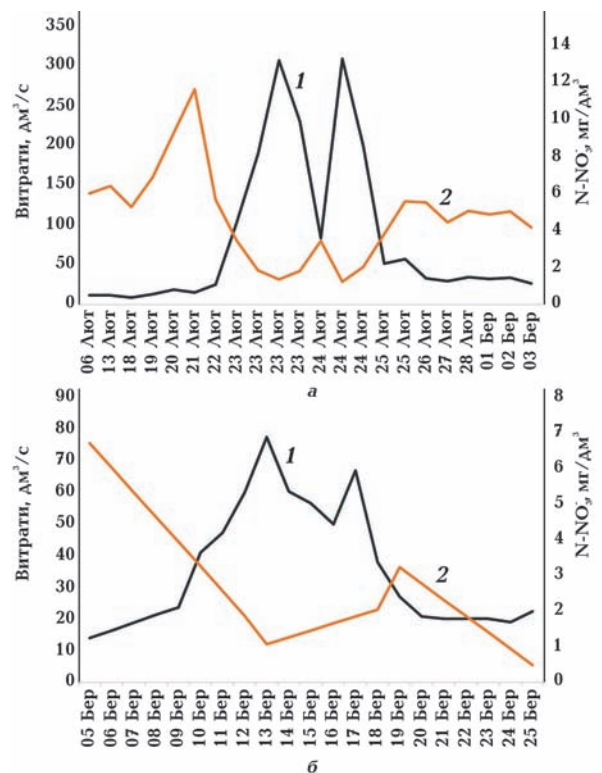


Рис. 3. Зміна витрат води та вмісту нітратних іонів у воді р. Богуславка: а — під час водопілля 2017 р.; б — під час водопілля 2018 р.; 1 — витрати; 2 — N-NO₃⁻.

Fig. 3. Changes in water flow and nitrate ion content in the water of the Bohuslavka River: а — during the flood of 2017; б — during the flood of 2018; 1 — consumption; 2 — N-NO₃⁻.

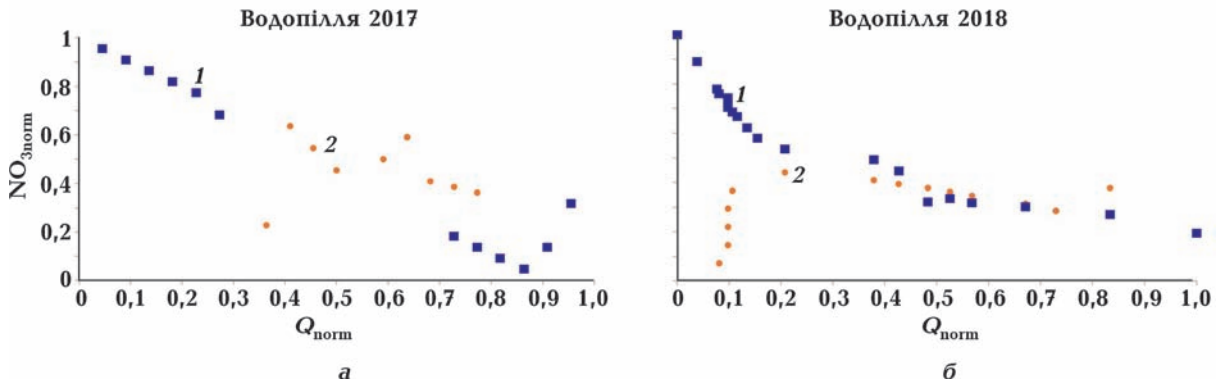


Рис. 4. Гістерезис $N-NO_3^-$ під час водопілля: *a* — 2017 р.; *б* — першого піку 2018 р.; 1 — лімб підйому; 2 — лімб спаду.

Fig. 4. Hysteresis of $N-NO_3^-$ during floods: *a* — 2017; *б* — 1st peak of 2018; 1 — limb of rise; 2 — limb of decline.

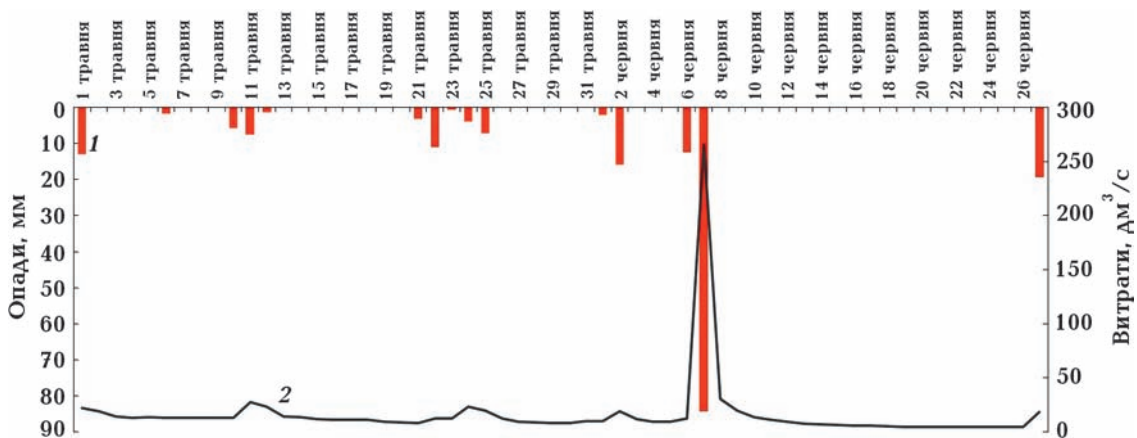


Рис. 5. Хронологічний графік ходу опадів і витрат води у басейні р. Богуславка протягом травня—червня 2019 р.: 1 — опади; 2 — витрати.

Fig. 5. Time line of precipitation and water flow in the Bohuslavka River basin in May—June 2019: 1 — precipitation; 2 — consumption.

час зростання витрат води, а 62,8 кг — на фазі спаду. У такий же період 2018 р. емісія була значно меншою і становила 97,6 кг, з яких 54 кг (55 %) надійшло на спадаючому лімбі гідрографа.

Дощові паводки. Найбільший дощовий паводок 2017 р. тривав протягом чотирьох діб і був спричинений рясним дощем, який почався 7 квітня і закінчився 9 квітня. Згідно з спостереженнями, за ці дні випало 37,6 мм опадів, що становить 90 % середнього багаторічного значення місячної норми. Основний дощ шаром 31 мм пройшов 8 квітня. Водозбірний басейн р. Богуславка без затримки відреагував на опади

підйомом витрат води з 13,9 до 80,0 $дм^3/с$. При цьому піки опадів і витрат збіглися за часом (див. рис. 2, *a*). За період паводку в річкову мережу емітовано 92,6 кг сполук нітрогену нітратного.

Паводок 2018 р. був викликаний серією дощів, які пройшли протягом 14—30 червня. Всього за цей час випало 53 мм опадів або 128 % їхньої місячної норми. Основна маса дощів пройшла 14 червня та 30 червня, під час яких випало 11,6 та 20,1 мм відповідно. Такий характер випадіння дощів відобразився у двох паводках, перший з них мав амплітуду коливання від 4,9 до 129 $дм^3/с$, а другий — від 4,9 до 158 $дм^3/с$

(див. рис. 2, б). Під час проходження паводку до річки було емітовано 136,2 кг сполук нітрогену нітратного.

У 2019 р. протягом травня місяця спостерігалася серія дощів шаром 10—15 мм, наслідком чого було короткочасне збільшення витрат води у р. Богуславка в 3—5 разів (рис. 5). На попередньо зволожений ґрунт 7 червня протягом доби випала 2-місячна норма опадів (84 мм). Річка відреагувала стрімким зростанням витрат води, а пікове значення перевищило початковий рівень більше, ніж у 90 разів. За період па-

водку було винесено 222 кг нітратних сполук нітрогену.

Подібно до періоду водопілля протягом літніх паводків також відзначалося явище гістерезису. Значення ІГ під час вищезазначеного паводку 2017 р. було суттєвим і становило 0,25, петля гістерезису мала чіткий напрямок за годинниковою стрілкою (рис. 6, а). Петля гістерезису обох паводків 2018 р. також була спрямована за годинниковою стрілкою. Однак значення їхніх ІГ суттєво відрізнялися. Якщо для першого ІГ досягав 0,24, то для другого ІГ становив лише 0,05. Під час паводку 2019 р. ІГ був значно меншим і становив 0,012, петля мала спрямування за годинниковою стрілкою, а її форма носила складний характер, близький до 8-подібної форми (рис. 6, в).

Наслідком зростання витрат води під час паводків ставало зменшення концентрацій нітратних сполук (рис. 7). Однак динаміка зміни вмісту $N-NO_3^-$ проявлялася по-різному. У 2017 р. після спаду паводкової хвилі концентрації нітратних сполук швидко повернулись на допаводковий рівень і далі змінювалися мало. У 2018 р. концентрації нітратних сполук почали зростати на спадному лівбі гідрографа під час обох паводків, а максимальних значень досягли під час фази рецесії стоку.

Перебіг паводку 2019 р. значно відрізнявся від попередніх років. Під час цього явища було відзначено зростання концентрації нітратних сполук ще на фазі підйому витрат (див. рис. 7, в).

Площа петлі гістерезису характеризується безрозмірним показником ІГ. Як бачимо з даних таблиці, абсолютний показник ІГ коливався в межах від 0,012 до 0,25. Для явищ з двома піками, які спостерігалися у 2018 р., ІГ другого піку був значно меншим. Паводок 2019 р. утворився за умов попередньо зволоженої території і характеризувався низьким значенням ІГ.

Авторами було зроблено припущення, що значення ІГ може залежати від таких параметрів, як варіабельність витрат води та концентрації нітратних сполук протягом явища стоку, кількість винесеного нітрогену, тривалість явища, а також фази підйому

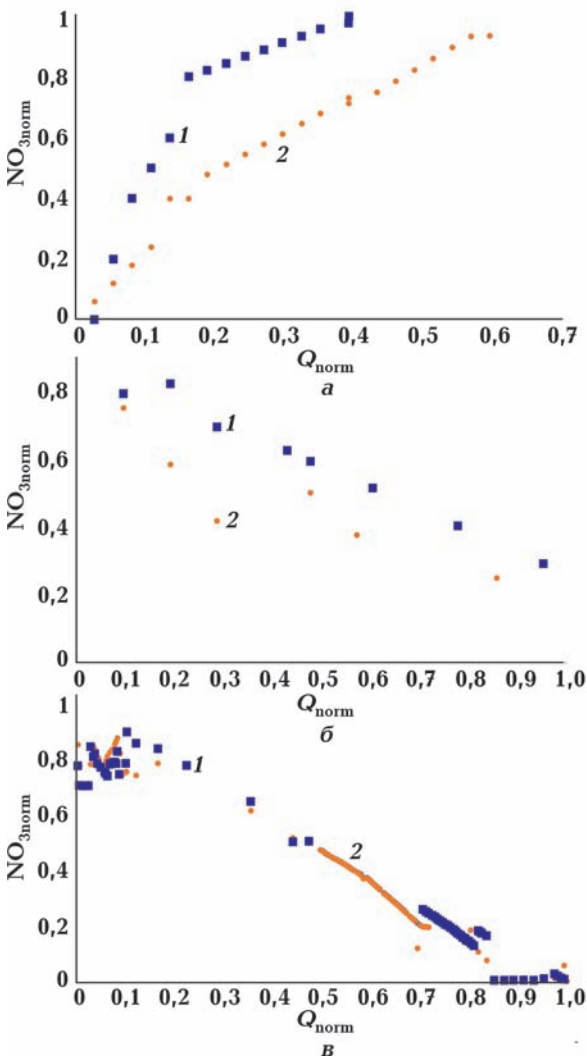


Рис. 6. Гістерезис нітратних сполук під час літніх паводків: а — 2017 р., б — 2018 р., 1-й пік; в — 2019 р.; 1 — лівб підйому; 2 — лівб спаду.

Fig. 6. Hysteresis of nitrate compounds during summer floods: а — 2017, б — 2018, 1st peak; в — 2019; 1 — limb of rise; 2 — limb of decline.

Результати аналізу гістерезису нітрогену нітратних сполук у басейні р. Богуславка

Гідрологічна фаза	Рік	ІГ	Напрямок відносно часової стрілки	$\Delta Q, \text{дм}^3/\text{с}$	$\Delta \text{NO}_3^-, \text{мг N}/\text{дм}^3$	Емісія $\text{NO}_3^-, \text{кг}$	$N_{\text{min}}, \text{мг N}/\text{дм}^3$	Тривалість явища, доба	Фаза підйому, доба	Фаза спаду, доба	Джерело живлення
Водопілля	2017	-0,21	проти	301	10,27	447	1,24	39	9	30	сніг
	2018_1	0,25	за	63,6	6,24	143,6	0,94	12	9	3	сніг+дощ
	2018_2	-0,13	проти	47,4	2,75		0,48	10	2	8	сніг+дощ
Паводок	2017	0,25	за	76,2	7,99	96,2	3,51	15	8	7	дощ
	2018_1	0,24	за	124,1	14,33	68,8	0,43	7,55	0,017	7,54	дощ
	2018_2	0,05	за	153,1	14,57	92,4	0,036	10,6	4,2	6,4	дощ
	2019	0,012	за	917,4	4,32	222,0	0,10	2,23	0,68	1,56	дощ

чи спаду гідрографа. Через малий набір даних ще не можна стверджувати про строгу залежність, однак у період водопілля чітко простежується, що величина ІГ завжди була більшою при більших значеннях вказаних показників. Виняток становила лише тривалість фази спаду, зростання якої приводило до зменшення величини ІГ. Під час літніх паводків зв'язок складніший. Однак наявні дані свідчать, що ІГ збільшується зі зростанням величини варіабельності концентрацій нітратних сполук та тривалості спадного лімбу гідрографа, протягом якого надходить основна маса речовин. Така залежність має чітку фізичну причину. Процес формування водного стоку умовно поділяється на швидку фазу, коли вода стікає переважно поверхнею водозбору, та повільнішу фазу латерального стоку. Результати експериментальних досліджень [Лузовицька, Осадча, 2014; Luzovitska et al., 2021], виконаних на стокових ділянках, показали, що найбільша частина розчинених нітратних сполук вимивається саме з підповерхневою складовою.

Важливою характеристикою гістерезису є напрямок його петлі. Під час водопілля 2017 р. та другого піку водопілля 2018 р. петля була спрямована проти годинникової стрілки. У всіх інших випадках — за годинниковою стрілкою.

Напрямок петлі гістерезису дає змогу зробити припущення про шляхи та джерела речовин, які вимиваються з поверхні водозбору [Siwek et al., 2013; Outram et al., 2014; Shanley et al., 2015; Lloyd et al., 2016].

Під час явищ гістерезису за годинниковою стрілкою концентрації нітратних сполук річки стрімко зменшуються, досягаючи свого мінімуму на піку витрат, тоді як на спадному лімбі гідрографа стоку вміст N-NO_3^- починає зростати і часто перевищує значення до початку події. Високий рівень концентрацій елементів підтримується протягом усього часу рецесії стоку за рахунок вимивання з верхнього горизонту ґрунту.

Цей процес можна концептуалізувати наступним чином. Напередодні сніготанення або зливи ґрунти водозбірної території знаходяться у стані рівноваги між їхньою твердою фазою і поровим розчином. Свіжі порції води промивають ґрунтовий горизонт, внаслідок чого елементи порового розчину потрапляють до руслової мережі. Постійний притік води підтримує систему у відкритому стані.

У наших попередніх роботах показано, що цей процес можна представити у вигляді послідовно реалізованих фаз стоку, який формалізовано за наступною схемою [Osadcha et al., 2014]:

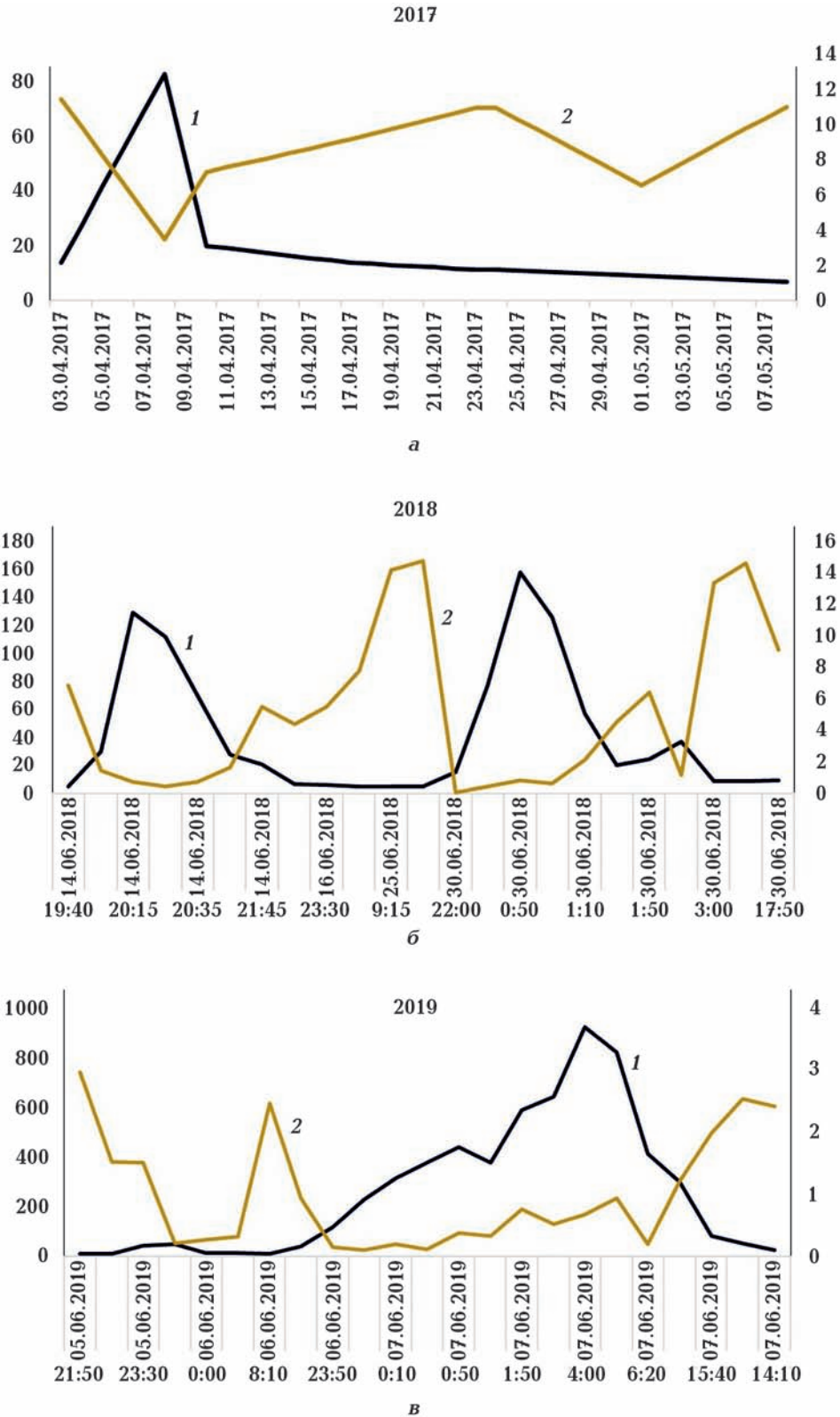


Рис. 7. Зміна витрат води, вмісту нітратних іонів протягом паводків: а — 2017 р., б — 2018 р., в — 2019 р.; 1 — витрати, 2 — N-NO₃⁻.

Fig. 7. Changes in water flow and nitrate ion content during floods: а — 2017, б — 2018, в — 2019; 1 — consumption, 2 — N-NO₃⁻.

$$\frac{dC_{\text{sol}}}{dt} = k_{\text{mass}} (C_{\text{sol}}^* - C_{\text{sol}}) - k_w C_{\text{sol}},$$

де C_{sol} — концентрація N-NO_3^- у водному стоці; k_{mass} — константа швидкості дифузійного обміну між шаром взаємодії та верхнім горизонтом ґрунту з концентрацією N-NO_3^- у розчині; k_w — швидкість промивання або коефіцієнт уповільнення (хв^{-1}).

На початковій фазі відбувається перенесення хімічних сполук з найвищого контактного шару ґрунту. Фізична основа їх масопереносу описується конвекційно-дифузійною теорією. У другій фазі, коли стік досягає максимальних значень у шарі взаємодії, він змінюється на процес гідродинамічного промивання порового розчину. На третій фазі концентрації речовин

знову зростають у наслідок масопереносу з нижчих шарів ґрунту.

Нітратні іони мають високу розчинність, що зумовлює їх геохімічну мобільність і підтверджує швидкий масообмін. Розчинність $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 і KNO_3 при 0°C становить 2010, 727 і 2795 $\text{кг/кг H}_2\text{O}$ відповідно. Враховуючи, що процес вимивання з ґрунтового профілю лімітується параметрами дифузії, швидкість розчинення NO_3^- буде максимальною на початку процесу, коли градієнт концентрації є найвищим. Зростання обсягу водного стоку під час події призводить до зменшення концентрації NO_3^- внаслідок розбавлення. Дані, отримані різними авторами, свідчать, що ключовим джерелом перенесення сполук є гідродинамічні умови протягом явища стоку [Osadcha et al., 2014; Siwek et al.,



Рис. 8. Характер сніготанення 2017 р.

Fig. 8. The nature of snowmelt in 2017.

2021]. Водночас цей процес не є лінійним і має складніші механізми.

Як показано у публікаціях [Williams, 1989; Malutta et al., 2020], петлі гістерезису за годинниковою стрілкою пов'язані з близько розташованими джерелами речовин, які надходять до руслової мережі короткими шляхами, тоді як петлі проти годинникової стрілки зумовлені більш віддаленими джерелами.

Час надходження різних доз нутрієнтів із заплавної території та віддалених схилів відіграє ключову роль у формуванні динаміки концентрацій елементів у річковому потоці. Автори статті [Siwek et al., 2021] провели дослідження вмісту обмінного калію в ґрунтах та воді під час формування стоку вздовж катени від віддаленого схилу до прибережної зони. Незважаючи на те, що їхні результати стосуються K^+ , подібний механізм, імовірно, буде властивий і іншим нутрієнтам. Отже, концентрація K^+ у ґрунтах прибережної території зазвичай нижча через постійне промивання. З початком стоку резерв елемента в алювіальних породах швидко вичерпався. А для того, щоб вода зі схилів з більшим вмістом калію досягла прибережної зони, знадобився певний час. Ця особливість і може пояснити знайдене нами значне зменшення ІГ нітратних сполук під час другого піку паводку 2018 р. та зміну напрямку петлі під час другого піку водопілля цього ж року.

Важливим фактором також будуть погодні умови, які передували явищу стоку. Якщо це були сухі умови, то концентрації елементів у ґрунтовому покриві прибережної зони будуть значно нижчими і у цьому випадку буде генеруватися гістерезис проти годинникової стрілки. У вологих умовах відбувається поступовий транзит елементів уздовж катени, наслідком чого стають високі концентрації елементів у прибережній зоні та гістерезис за годинниковою стрілкою [Siwek et al., 2021]. Цей факт може пояснювати значне зростання концентрацій нітратних сполук на фазі рецесії стоку під час обох паводків 2018 р., а у 2019 р. викликав їх нехарактерне зрос-

тання на зростаючому лівому гідрографа (див. рис. 7, б, в).

Розглянемо умови, за яких утворилася петля гістерезису проти годинникової стрілки. Сніготанення 2017 р. було зумовлене різким підвищенням температури. Талі води прямували до русла поверх льодової кірки (рис. 8).

У результаті відбулося розбавлення руслової води і концентрація нітратних сполук зменшилася майже у 5 разів. Аналогічні результати були отримані для Канади авторами статті [Coles, McDonnell, 2018], дослідження яких базувалося на аналізі природних ізотопів. Вони показали, що талі води, стікаючи по замерзлій земній поверхні, практично не змішуються з ґрунтовими водами, які містилися у ґрунтовому горизонті до початку сніготанення.

Висновки. Сільськогосподарське виробництво є важливим чинником, що зумовлює відхилення екологічного стану поверхневих вод України від цільових показників. Однак інформація щодо вимивання забруднюючих речовин з території водозбору досі обмежена.

Спеціальна програма досліджень, започаткована на малому сільськогосподарському водозборі лісостепової зони України, вперше дала змогу застосувати метод аналізу гістерезису. Це дало можливість отримати нові дані про особливості надходження нітратних сполук нітрогену під час стокоформуючих явищ.

У період водопілля найвищі концентрації нітратних сполук у воді р. Богуславка спостерігалися перед початком сніготанення. Різне збільшення витрат води призвело до зменшення вмісту $N-NO_3^-$, який почав зростати на спадному лівому гідрографа стоку. Незважаючи на це, емісія нітратних сполук на фазі зростання витрат на 5–6 % перевищувала показники рецесії стоку. Під час водопілля 2017 р. та другого піку водопілля 2018 р. сформувався гістерезис із петлею проти годинникової стрілки. Це значить, що основний запас нітратних сполук надходив із віддалених джерел. У 2017 р. верхні промерзлі гори-

зонти ґрунту не брали участі у формуванні потоку, а у 2018 р. зatoryжне водопілля призвело до промивання ґрунтів прибережної зони.

Під час літніх паводків концентрації $N-NO_3^-$ у воді річки на фазі спаду гідрографу значно перевищували відповідні значення до початку події і трималися на такому рівні тривалий час. Високі концентрації розчинених сполук спричинили значні показники емісії нітрогену. Петля гістерезису була спрямована за годинниковою стрілкою, що свідчить про вищу концентрацію нітратних сполук у прибережній зоні, ніж на віддалених схилах. Під час дощу з вологими попередніми умовами, як це було у 2019 р., форма гістерезису була складною і більше нагадувала 8-подібну. У цьому випадку зростання концентрацій у потоці починалося ще на лімбі підйому гідрографа.

Дослідження гістерезису є перспективним питанням і буде продовжено для інших років з метою встановлення закономірностей зміни концентрацій речовин на фоні коливання водного стоку. Отримані нові дані можуть дати краще уявлення про шляхи надходження речовин з водозбірної території у руслову мережу під час гідрологічних подій різного типу.

Експериментальні роботи фінансувались спільним проектом Словацької АН та Національної академії наук України «Вплив глобальних змін клімату на водні ресурси України на основі оцінки мінливості водного стоку та компонентів гідрографа» 2016—2019 рр. та НДР УкрГМІ 11/21 «Розроблення наукових засад кругообігу біогенних елементів у межах річкових водозборів для здійснення моніторингу вод та підтримки прийняття управлінських рішень» (2021—2023 рр.).

Список літератури

- Лузовіцька Ю.А., Осадча Н.М. Особливості дифузного надходження біогенних речовин у водні екосистеми. *Геополітика і екогеодинаміка регіонів*. 2014. Т. 10. № 1. С. 157—161.
- Матеріали спостережень Богуславської польової експериментальної гідрологічної бази*. (1990). Київ: Держгідрометеорологія України, 162 с.
- Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. *Аналітична хімія поверхневих вод*. Київ: Наук. думка, 2007, 456 с.
- Aich, V., Zimmermann, A., & Elsenbeer, H. (2014). Quantification and interpretation of suspended-sediment discharge hysteresis patterns: how much data do we need? *Catena*, 122, 120—129. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.06.020>.
- Andermann, Ch., Longuevergne, L., Bonnet, S., Crave, A., Davy, Ph., & Gloaguen, R. (2012). Impact of transient ground waters to rage on the discharge of Himalayan rivers. *Nature Geoscience*, 5(2), 127—132. <https://doi.org/10.1038/NGEO1356>.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Hovarth, R.W., Sharpley, A.N., & Smith, V.H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8(3), 559—568. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2).
- Chen, N., Wu, J., & Hong, H. (2012). Effect of storm events on riverine nitrogen dynamics in a subtropical watershed, southeastern China. *Sci. Total Environment*, 431, 357—365. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.072>.
- Coles, A.E., & McDonnell, J. (2018). Fill and spill drives runoff connectivity over frozen ground. *Journal of Hydrology*, 558, 115—128. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.016>.
- Fovet, O., Ruiz, L., Hrachowitz, M., Faucheux, M., & Gascuel-Oudou, C. (2015). Hydrological hysteresis and its value for assessing process consistency in catchment conceptual models. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19(1), 105—123. <https://doi.org/10.5194/hess-19-105-2015>.
- Gharari, S., & Razavi, S. (2018). A review and synthesis of hysteresis in hydrology and hydrological modeling: Memory, path-dependency, or missing physics? *Journal of Hydrology*, 566(24), 500—509. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.06.037>.

- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Billen, G., van Grinsven, H., Cardoso, A.C., Thieu, V., Garnier, J., Curtis, C., Howarth, R.W., & Johnes, P. (2011). Nitrogen as a threat to European water quality. In M.A. Sutton, C.M. Howard, J.W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven, B. Grizzetti (Eds.), *European Nitrogen Assessment* (pp. 379—404). Cambridge University Press, UK.
- Hrachowitz, M., Savenije, H., Bogaard, T.A., Tetzlaff, D., & Soulsby, C. (2013a). What can flux-tracking teach us about water age distribution patterns and their temporal dynamics? *Hydrology and Earth System Sciences*, *17*, 533—564. <https://doi.org/10.5194/hess-17-533-2013>.
- Hrachowitz, M., Savenije, H.H.G., Blöschl, G., McDonnell, J.J., Sivapalan, M., Pomeroy, J.W., Arheimer, B., Blume, T., Clark, M.P., Ehret, U., Fenicia, F., Freer, J.E., Gelfan, A., Gupta, H.V., Hughes, D.A., Hut, R.W., Montanari, A., Pande, S., Tetzlaff, D., Troch, P.A., Uhlenbrook, S., Wagener, T., Winsemius, H.C., Woods, R.A., Zehe, E., & Cudennec, C. (2013b). A decade of Predictions in Ungauged Basins (PUB) — a review. *Hydrological Sciences Journal*, *58*(6), 1198—1255. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.803183>.
- Lawler, D.M., Petts, G.E., Foster, I.D.L., & Harper, S. (2006). Turbidity dynamics during spring storm events in an urbanhead water river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. *Science Total Environ*, *360*(1-3), 109—126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.032>.
- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Collins, A.L. (2016). Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer control on nutrient and sediment transfer in catchments. *Science Total Environment*, *543*(A), 388—404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>.
- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Collins, A.L. (2015). Technical Note: Testing an improved index for analysing storm nutrient hysteresis. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, *12*, 7875—7892. <https://doi.org/10.5194/hessd-12-7875-2015>.
- Luzovitska, Yu., Osadcha, N., & Ukhan, O. (2021). Experimental studies of nitrogen fertilizers emissions from the catchment area. *Proc. of the 15th Int. Conf. Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment* (pp. 1—5). <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20215K2016>.
- Malutta, S., Kobiyama, M., Borges, P.L.Ch. & Bonuma N.B. (2020). Hysteresis analysis to quantify and qualify the sediment dynamics: state of the art. *Water Science and Technology*, *81*(12). <https://doi.org/10.2166/wst.2020.279>.
- Mayergoyz, I.D. (2003). *Mathematical models of hysteresis and their applications* (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier, 472 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-480873-7.X5000-2>.
- Milan, M., Nina, A., Peeters, F., Wengrat, S., Wesels, M. & Straile, D. (2022). Clockwise hysteresis of diatoms in response to nutrient dynamics during eutrophication and recovery. *Limnology and Oceanography*, *67*, 2088—2100. <https://doi.org/10.1002/lno.12190>.
- Morris, K.A. (2012). What is Hysteresis? *Applied Mechanics Reviews*, *64*(5), 050801. <https://doi.org/10.1115/1.4007112>.
- O’Kane, J.P., & Flynn, D. (2007). Thresholds, switches and hysteresis in hydrology from the pedon to the catchment scale: a non-linear systems theory. *Hydrology and Earth System Sciences*, *11*(1), 443—459. <https://doi.org/10.5194/hess-11-443-2007>.
- Ockenden, M.C., Hollaway, M.J., Beven, K.J., Collins, A.L., Evans, R., Falloon, P.D., Forber, K.J., Hiscock, K.M., Kahana, R., Macleod, C.J.A., Tych, W., Villamizar, M.L., Wearing, C., Withers, P.J.A., Zhou, J.G., Barker, P.A., Burke, S., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Haygarth, P.M. (2017). Major agricultural changes required to mitigate phosphorus losses under climate change. *Nature Communications*, *8*(1), 161. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00232-0>.
- Osadcha, N., Osadchyy, V, Lutkovsky, V, Luzovitska, Yu., & Artemenko, V. (2014). Experimental research and mathematical modeling of nutrients release in a small watershed. *Die Bodenkultur Journal for Land Management, Food and Environment*, *65*(3—4), 5—11.
- Outram, F.N., Lloyd, C.E.M., Jonczyk, J., Benskin, C.McW.H., Grant, F., Perks, M.T., Deasy, C., Burke, S.P., Collins, A.L., Freer, J., Haygarth, P.M., Hiscock, K.M., Johnes, P.J., & Lovett, A.L. (2014). High-frequency monitoring of nitrogen and phosphorus response in three rural catchments to the end of the 2011—2012

- drought in England. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18, 3429—3448. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3429-2014>.
- Paerl, H.W., & Otten, T.G. (2013). Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences, and controls. *Microbial Ecology*, 65(4), 995—1010. <https://doi.org/10.1007/s00248-012-0159-y>.
- Ross, C.A., Moslenko, L.L., Biagi, K.M., Oswala, C.J., Wellen, C.C., Thomas, J.L., Raby, M., & Sorichetti, R.J. (2022). Total and dissolved phosphorus losses from agricultural headwater streams during extreme runoff events. *Science of the Total Environment*, 848. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157736>.
- Schindler, D.W. (2006). Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, 51, 356—363. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0356.
- Shanley, J.B., Sebestyen, S.D., McDonnell, J.J., McGlynn, B.L., & Dunne, T. (2015). Water's Wayat Sleepers River watershed-revisiting flow generation in a post-glacial landscape, Vermont USA. *Hydrological Processes*, 29, 3447—3459. <https://doi.org/10.1002/hyp.10377>.
- Siwek, J., Siwek, J., & Żelazny, M. (2013). Environmental and landuse factors affecting phosphate hysteresis patterns of stream water during flood events (Carpathian Foothills, Poland). *Hydrological Processes*, 27(25). <https://doi.org/10.1002/hyp.9484>.
- Siwek, J., Szyma'nski, W., Siwek, J., Żelazny, M., & Klimek, M. (2021). Linking soils and streams during events: response of stream water K⁺ concentration to soil exchangeable K⁺ concentration in small catchments with fragipan soils (Carpathian Foothills, Poland). *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 69(1), 49—64. <https://doi.org/10.2478/johh-2020-0037>.
- Smith, V.H., Schindler, D.W., & Havens, K.E. (2010). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on fresh water, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 179—196. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00091-3).
- Williams, G.P. (1989). Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, 111(1-4), 89—106. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90254-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90254-0).
- Zuocco, G., Penna, D., Borga, M. & van Meerveld, H.J. (2016). A versatile index to characterize hysteresis between hydrological variables at the run off event time scale. *Hydrological Processes*, 30(9), 1449—1466. <https://doi.org/10.1002/hyp.10681>.

Nitrate hysteresis in a small catchment of the Ukrainian forest-steppe zone

N.M. Osadcha, A.S. Bonchkovskyi, V.V. Osypov, V.I. Osadchyi, 2024

Ukrainian Hydrometeorological Institute of the State Service of Emergencies of Ukraine and the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The paper aimed to determine the relationship between water discharge and the concentration of nitrate nitrogen compounds in a river during spring and rainfall floods. The study was carried out in a small experimental catchment of the Boguslavka River in the forest-steppe zone of Ukraine, most of which is used for agricultural production.

Analysing the hysteresis of nitrate compounds (hysteresis is the phenomenon of lagging system response to the action of a factor associated with the «memory» of its previous action) allowed us to obtain new information about the patterns of nitrate nitrogen compounds inflow during runoff-forming phenomena.

During the spring flood, the highest concentrations of nitrate compounds in water were observed before the snowmelt began. A sharp increase in water discharge led to a decrease in the N-NO₃⁻ content, which began to increase on the downward limb of the

runoff hydrograph. During the spring floods of 2017—2018, a counterclockwise hysteresis was formed, indicating that the main supply of nitrate compounds came from remote sources. In 2017, the frozen topsoil did not contribute to the flow, whereas in 2018, prolonged flooding led to the washing of the coastal zone soils.

During the summer floods, N-NO_3^- concentrations in the river water during the decline phase of the hydrograph were caused by significant nitrogen emissions and exceeded the concentrations before the event. The hysteresis loop was directed clockwise, indicating a higher concentration of nitrate compounds in the coastal zone. During the rain with wet preliminary conditions, the hysteresis shape was complex and resembled an 8-like shape. In this case, the increase in concentrations in the stream began at the limb of the hydrograph rise.

When snowmelt was combined with rainfall or prolonged rains in the summer, a two-peak hydrograph was formed, and the hysteresis index of the second one was much lower than the first. The area of the hysteresis loop was significantly affected by the conditions of preliminary moistening.

Key words: hysteresis, nitrate nitrogen compounds, spring flood, rain flood, agricultural catchment.

References

- Luzovitska, Y.A., & Osadcha, N.M. (2014). Features of the diffuse supply of nutrients to aquatic ecosystems. *Geopolitics and Ecogeodynamics of Regions*, 10(1), 157—161 (in Ukrainian).
- Materials of the Boguslav Field Experimental Hydrological Base Observations.* (1990). Kyiv: State Committee for Hydrometeorology of Ukraine, 25, 162 p. (in Ukrainian).
- Nabyvanets, B.Y., Osadchyi, V.I., Osadcha, N.M., & Nabyvanets, Y.B. (2007). *Analytical chemistry of surface waters.* Kyiv: Naukova Dumka, 456 p. (in Ukrainian).
- Aich, V., Zimmermann, A., & Elsenbeer, H. (2014). Quantification and interpretation of suspended-sediment discharge hysteresis patterns: how much data do we need? *Catena*, 122, 120—129. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.06.020>.
- Andermann, Ch., Longuevergne, L., Bonnet, S., Crave, A., Davy, Ph., & Gloaguen, R. (2012). Impact of transient ground waters to rage on the discharge of Himalayan rivers. *Nature Geoscience*, 5(2), 127—132. <https://doi.org/10.1038/NGEO1356>.
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., & Smith, V.H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, 8(3), 559—568. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2).
- Chen, N., Wu, J., & Hong, H. (2012). Effect of storm events on riverine nitrogen dynamics in a subtropical watershed, southeastern China. *Sci. Total Environment*, 431, 357—365. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.072>.
- Coles, A.E., & McDonnell, J. (2018). Fill and spill drives runoff connectivity over frozen ground. *Journal of Hydrology*, 558, 115—128. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.01.016>.
- Fovet, O., Ruiz, L., Hrachowitz, M., Faucheux, M., & Gascuel-Oudou, C. (2015). Hydrological hysteresis and its value for assessing process consistency in catchment conceptual models. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19(1), 105—123. <https://doi.org/10.5194/hess-19-105-2015>.
- Gharari, S., & Razavi, S. (2018). A review and synthesis of hysteresis in hydrology and hydrological modeling: Memory, path-dependency, or missing physics? *Journal of Hydrology*, 566(24), 500—509. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.06.037>.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Billen, G., van Grinsven, H., Cardoso, A.C., Thieu, V., Garnier, J., Curtis, C., Howarth, R.W., & Johnes, P. (2011). Nitrogen as a threat to European water quality. In M.A. Sutton, C.M. Howard, J.W. Erisman, G. Billen, A. Bleeker, P. Grennfelt, H. van Grinsven, B. Grizzetti (Eds.), *European Nitrogen Assessment* (pp. 379—404). Cambridge University Press, UK.
- Hrachowitz, M., Savenije, H., Bogaard, T.A., Tetzlaff, D., & Soulsby, C. (2013a). What can flux-tracking teach us about water age distribution

- patterns and their temporal dynamics? *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, 533—564. <https://doi.org/10.5194/hess-17-533-2013>.
- Hrachowitz, M., Savenije, H.H.G., Blöschl, G., McDonnell, J.J., Sivapalan, M., Pomeroy, J.W., Arheimer, B., Blume, T., Clark, M.P., Ehret, U., Fenicia, F., Freer, J.E., Gelfan, A., Gupta, H.V., Hughes, D.A., Hut, R.W., Montanari, A., Pande, S., Tetzlaff, D., Troch, P.A., Uhlenbrook, S., Wagener, T., Winsemius, H.C., Woods, R.A., Zehe, E., & Cudennec, C. (2013). A decade of Predictions in Ungauged Basins (PUB) — a review. *Hydrological Sciences Journal*, 58(6), 1198—1255. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.803183>.
- Lawler, D.M., Petts, G.E., Foster, I.D.L., & Harper, S. (2006). Turbidity dynamics during spring storm events in an urban head water river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. *Science Total Environ*, 360(1-3), 109—126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.032>.
- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Collins, A.L. (2016). Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer control on nutrient and sediment transfer in catchments. *Science Total Environment*, 543(A), 388—404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>.
- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Collins, A.L. (2015). Technical Note: Testing an improved index for analysing storm nutrient hysteresis. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 12, 7875—7892. <https://doi.org/10.5194/hessd-12-7875-2015>.
- Luzovitska, Yu., Osadcha, N., & Ukhan, O. (2021). Experimental studies of nitrogen fertilizers emissions from the catchment area. *Proc. of the 15th Int. Conf. Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment* (pp. 1—5). <https://doi.org/10.3997/2214-4609.20215K2016>.
- Malutta, S., Kobiyama, M., Borges, P.L.Ch. & Bonuma N.B. (2020). Hysteresis analysis to quantify and qualify the sediment dynamics: state of the art. *Water Science and Technology*, 81(12). <https://doi.org/10.2166/wst.2020.279>.
- Mayergoyz, I.D. (2003). *Mathematical models of hysteresis and their applications* (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier, 472 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-480873-7.X5000-2>.
- Milan, M., Nina, A., Peeters, F., Wengrat, S., Wesels, M. & Straile, D. (2022). Clockwise hysteresis of diatoms in response to nutrient dynamics during eutrophication and recovery. *Limnology and Oceanography*, 67, 2088—2100. <https://doi.org/10.1002/lno.12190>.
- Morris, K.A. (2012). What is Hysteresis? *Applied Mechanics Reviews*, 64(5), 050801. <https://doi.org/10.1115/1.4007112>.
- O'Kane, J.P., & Flynn, D. (2007). Thresholds, switches and hysteresis in hydrology from the pedon to the catchment scale: a non-linear systems theory. *Hydrology and Earth System Sciences*, 11(1), 443—459. <https://doi.org/10.5194/hess-11-443-2007>.
- Ockenden, M.C., Hollaway, M.J., Beven, K.J., Collins, A.L., Evans, R., Falloon, P.D., Forber, K.J., Hiscock, K.M., Kahana, R., Macleod, C.J.A., Tych, W., Villamizar, M.L., Wearing, C., Withers, P.J.A., Zhou, J.G., Barker, P.A., Burke, S., Freer, J.E., Johnes, P.J., & Haygarth, P.M. (2017). Major agricultural changes required to mitigate phosphorus losses under climate change. *Nature Communications*, 8(1), 161. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00232-0>.
- Osadcha, N., Osadchyy, V, Lutkovsky, V, Luzovitska, Yu., & Artemenko, V. (2014). Experimental research and mathematical modeling of nutrients release in a small watershed. *Die Bodenkultur Journal for Land Management, Food and Environment*, 65(3—4), 5—11.
- Outram, F.N., Lloyd, C.E.M., Jonczyk, J., Benskin, C.McW.H., Grant, F., Perks, M.T., Deasy, C., Burke, S.P., Collins, A.L., Freer, J., Haygarth, P.M., Hiscock, K.M., Johnes, P.J., & Lovett, A.L. (2014). High-frequency monitoring of nitrogen and phosphorus response in three rural catchments to the end of the 2011—2012 drought in England. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18, 3429—3448. <https://doi.org/10.5194/hess-18-3429-2014>.
- Paerl, H.W., & Otten, T.G. (2013). Harmful cyanobacterial blooms: causes, consequences, and controls. *Microbial Ecology*, 65(4), 995—1010. <https://doi.org/10.1007/s00248-012-0159-y>.
- Ross, C.A., Moslenko, L.L., Biagi, K.M., Oswala, C.J., Wellen, C.C., Thomas, J.L., Raby, M., & Sorichetti, R.J. (2022). Total and dissolved

- phosphorus losses from agricultural headwater streams during extreme runoff events. *Science of the Total Environment*, 848. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157736>.
- Schindler, D.W. (2006). Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, 51, 356—363. https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0356.
- Shanley, J.B., Sebestyen, S.D., McDonnell, J.J., McGlynn, B.L., & Dunne, T. (2015). Water's Wayat Sleepers River watershed-revisiting flow generation in a post-glacial landscape, Vermont USA. *Hydrological Processes*, 29, 3447—3459. <https://doi.org/10.1002/hyp.10377>.
- Siwek, J., Siwek, J., & Żelazny, M. (2013). Environmental and landuse factors affecting phosphate hysteresis patterns of stream water during flood events (Carpathian Foothills, Poland). *Hydrological Processes*, 27(25). <https://doi.org/10.1002/hyp.9484>.
- Siwek, J., Szyma'nski, W., Siwek, J., Żelazny, M., & Klimek, M. (2021). Linking soils and streams during events: response of stream water K⁺ concentration to soil exchangeable K⁺ concentration in small catchments with fragipan soils (Carpathian Foothills, Poland). *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 69(1), 49—64. <https://doi.org/10.2478/johh-2020-0037>.
- Smith, V.H., Schindler, D.W., & Havens, K.E. (2010). Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on fresh water, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100(1-3), 179—196. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00091-3).
- Williams, G.P. (1989). Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, 111(1-4), 89—106. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90254-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90254-0).
- Zuecco, G., Penna, D., Borga, M. & van Meerveld, H.J. (2016). A versatile index to characterize hysteresis between hydrological variables at the run off event time scale. *Hydrological Processes*, 30(9), 1449—1466. <https://doi.org/10.1002/hyp.10681>.