

**ПРОНОС ХЕМИЈСКИ РАСТВОРЕНОГ НАНОСА
У ХИДРОЛОШКИ ЕКСТРЕМНИМ УСЛОВИМА
У СЛИВУ ЦРНИЦЕ**

САЊА МУСТАФИЋ^{1*}, ТАЊА ДОБРОСАВЉЕВИЋ¹, ПРЕДРАГ МАНОЛЛОВИЋ^{1*},
МИЛАН СРЕЈИЋ¹

¹ Универзитет у Београду - Географски факултет, Студентски трг 3/3, 11000 Београд, Србија

Сажетак: Током 2010. године из слива Црнице пронето је 62065,3 t хемијски растворених минералних материја, што је 5,1 пута већа вредност од вишегодишњег просека. У хидролошком погледу проучавана година била је специфична. У периоду од јануара до маја количина отицајне воде била је знатно изнад просечних вишегодишњих вредности, док су у периоду од августа до новембра била испод вишегодишњег просека. Сходно хидролошким условима у периоду јануар-мај транспортовано је 82,3 % а у периоду август-новембар само 5,1 % годишње количине наноса. Највећим делом године (54,2 % времена) специфични отицаји били су мањи од 10 l/s/km², просечна минерализација вода износила је 374,9 mg/l, а за то време укупно је евакуисано 13 % годишње суме хемијског наноса. С друге стране специфични отицаји већи од 50 l/s/km² чинили 13,4 % годишње учесталости, просечна минерализација вода износила је 263,3 mg/l, али је за тај временски период евакуисано чак 53,9 % годишње количине хемијски растворених минералних материја.

Кључне речи: екстремни хидролошки услови, растворене минералне материје, пронос хемијски раствореног наноса, слив Црнице, Источна Србија.

Увод

Хемизам површинских вода и пронос хемијски раствореног наноса детерминисан је бројним факторима средине. Као најдоминантнији фактори средине издвајају се геолошки састав и количина отицајне воде (Манојловић Р., 1992). Међутим, и други фактори имају већи или мањи значај. Тако је одредишни фактор формирања минерализације вода у условима хладне климе сезонско топлење снежног покривача (Campbell S.W. et al., 2002, Anderson S.P., 2005). Варијабилност растворених минералних материја може бити под снажним утицајем вегетационих и педогенетских процеса (Zakharova E.A. et al. 2007, Zhao J. et al. 2009), док поједине студије указују на утицај евапорације на хемизам вода (Zhu B. et al. 2012). При истим или сличним геолошким и климатским карактеристикама, на формирање геохемијских карактеристика вода велики утицај имају и геоморфолошки фактори, пре свега

* E-mail: sanjam@gef.bg.ac.rs ; peca@gef.bg.ac.rs

Овај рад је реализован у оквиру пројекта „Истраживање климатских промена на животну средину: праћење утицаја, адаптација и ублажавање“ (43007), подпројекта бр. 9: „Учесталост бујичних поплава, деградација земљишта и вода као последица глобалних промена“, који финансира Министарство за просвету и науку Републике Србије у оквиру програма Интегрисаних и интердисциплинарних истраживања за период 2011-2014. године.

величина басена, нагиб терена и дренажна густина речне мреже (Lecomte K.L. et al. 2009). С друге стране здружено деловање велике количине падавина, убрзано тектонско издизање, велики нагиби речних токова и велика енергија токова условљавају висок транспорт хемијски раствореног наноса (Hren M.T. et al. 2007). Али поред физичко-географских карактеристика, и различите људске активности могу додатно да утичу на промене карактеристика хемизма река (Roy S et al. 1999, Dragicevic S. et al. 2010, Siyue L. et al. 2011). Међутим, изразита сезоналност хемизма вода и транспорта хемијски раствореног наноса условљена је количином падавина (Hren M. et al. 2007, Gao Q., et al. 2009). Количина падавина не представља само улазни параметар интензитета ерозије. Она је више од тога, у садејству са текућим метеоролошким приликама и стању вегетације она модификује, тј. моделује интензитет растварања минерала и интензитет њиховог изношења из слива (Манојловић П. et al. 2012а, 2012б). У том смислу, циљ овог рада је да се утврди утицај сезонског фактора, условљен екстремним климатско-хидролошким догађајима а изражен преко количине отицајне воде, на хемизам вода и пронос хемијски раствореног наноса.

Физичко-географске карактеристике слива

Река Црница је једна од најзначајнијих десних притока Велике Мораве. Површина слива износи 338 km², а дужина тока 32 km (Гавриловић Љ., Дукић Д., 2002). Простире се између 43⁰ 49' и 44⁰ 00' северне географске ширине и 21⁰ 21' и 21⁰ 43', источне географске дужине. На Средњем Кучају се налази и највиша тачка слива Дебело Брдо (1005 m), док је најнижа тачка (120 m) на ушћу у Велику Мораву.

У геолошком погледу од запада ка истоку смењују се кредни кречњаци, црвени пешчари, јурски кречњаци, неогени седименти, а у најнижим деловима слива алувијалне наслагае. Хетероген геолошки састав условио је појаву различитих типова земљишта. Највеће распрострањење имају скелетоидна и скелетна замљишта (36 %) и црвеница, које су распрострањена у источном делу слива. Алувијална земљишта пружају се са обе стране реке и захватају око 7 % површине слива. Северно у јужно од алувијалних наноса заступљена је смоница (7 %), а у мањим оазама и огајњачена смоница и гајњаче. Делувијално земљиште обухвата око 4 % површине слива, док само 1 % у северном делу слива припада подзолима (Просторни план општине Параћин, 2006).

Надморска висина расте од запада ка истоку, те у том правцу опада и температура ваздуха. Просечно смањење температуре ваздуха износи 0,60 °C/100 m. Изотерма од 10 °C налази се на 245 m, изотерма од 8 °C на 578 m, а изотерма од 6 °C на 904 m надморске висине (Живковић Н., Смињанић С., 2005).

Користећи висински градијент падавина од 33 mm/100 m према регресионом моделу (Живковић Н., Анђелковић Г., 2004), просечна количина падавина у најнижим деловима слива износи 590 mm, док се у навишем планинском делу просечно излучи 880 mm падавина.

Методологија истраживања

Узорковање воде вршено је у периоду од током 2010. године, просечно два пута недељно, са перманентним свакодневним узимањем узорака током екстремних хидролошких догађаја. На основу 100 узорака анализирана је концентрација макроелемената (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻), pH, температура воде и кондуктивност. Сви аналитички поступци урађени су у Лабораторији за физичку географију Географског факултета у Београду (Манојловић П. и др., 2010).

Расподела месеци према годишњем добу извршена је на следећи начин: зима (децембар, јануар и фебруар), пролеће (март, април и мај), лето (јун, јул и август) и јесен (септембар, октобар и новембар).

Резултати истраживања

Климатско-хидролошки услови и минерализација вода 2010. године

Анализирана 2010. година у хидролошком и климатском погледу је специфична. У циљу утврђивања одступања дате године од вишегодишњег просека, протицаји (специфични отицаји) су разматрани на хидролошком профилу Параћин, а количина падавина на мерној станици Туприја.

Просечна годишња количина падавина за период 1961/2010. износи 661,3 mm. Најмање средње месечне падавине су у марту (43,5 mm), а приближно исте вредности имају фебруар (45 mm), јануар (45,4 mm) и август (46 mm). Најкишовитији месеци су јун (84,3 mm) и мај (72,3 mm), који чине 24 % укупне годишње суме падавина. У годишњој расподели, падавине показују знатну варијабилност, која је најизраженија у августу ($C_v=73$) и септембру ($C_v=67,5$), што се може објаснити појавом изненадних пљусковитих киша. Насупрот њима најравномернија количина падавина је током априла ($C_v=47,6$) и децембра ($C_v=49,8$).

Анализирана 2010. година са укупном годишњом количином падавина од 764 mm, припада изнад просечним годинама. Посматрано појединачно, по месецима, током седам месеци количина падавина је била већа од просечне месечне суме (график 1а). Највеће позитивно одступање има фебруар, у коме је количина падавина скоро 2,5 пута већа од просека. У првој половини године изнад просечни су месеци април, мај и јун. У јесењем периоду изнадпросечну количину падавина исказује октобар. У односу на просек мању количину падавина имају август, септембар и новембар, али и март

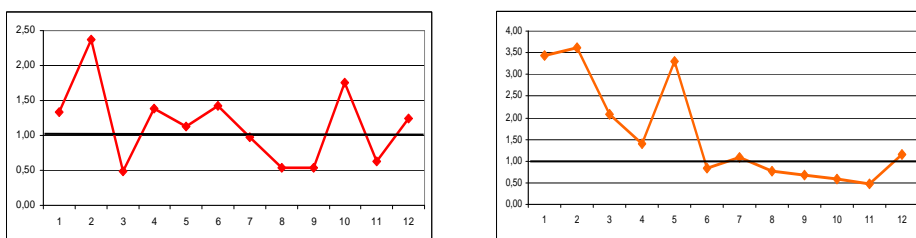


График 1. Одступање количине падавина (а) и средњих месечних протицаја (б) 2010. године од просечних месечних вредности за период 1961/2010. година

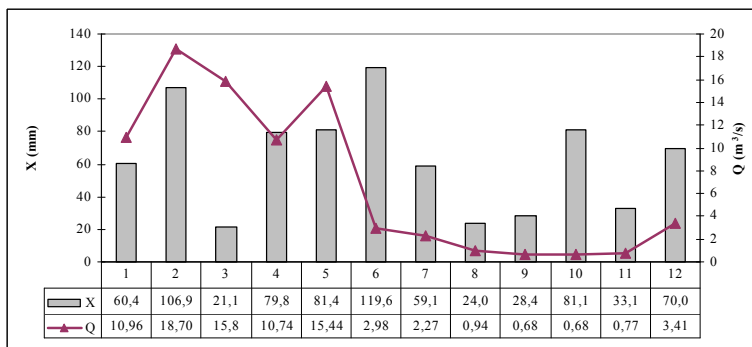


График 2. Месечне количине падавина X (mm) и средњемесечни протицаји Q (m³/s) 2010. године.

Дати падавински услови одразили су се на хидролошке специфичности током 2010. године. Средњи годишњи протицај у 2010. години је био 6,8 m³/s, што је готово 2 пута већа вредност у односу на просек за период 1961/2010. године (3,5 m³/s). По својим хидролошким карактеристикама проучавана година одликује се појавом изразитих екстремних догађаја. Наиме, у годишњој расподели количине отицајне воде издвајају се два периода (график 1б): први период (*јануар - мај*) карактеришу протицаји који су знатно изнад просека за дате месеце и други период (*август-новембар*) током кога су протицаји били испод вишегодишњег просека.

Средња годишња минерализација вода Црнице током 2010. године износила је 341,1 mg/l, што је вредност знатно изнад просека Србије (250 mg/l) (Манојловић П., 1998). Кретала се у распону од 237,1 mg/l при средњедневном протицају од 67 m³/s до 408,4 mg/l када је протицај износио 0,48 m³/s. Структуру минерализације чине катјони у води према заступљености се могу рангирати у пропорцији Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺, док се анјони налазе у пропорцији HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻. Јони Ca²⁺ чине готово 1/3 укупне минерализације, тачније 27,6 %, док су код анјона доминира HCO₃⁻ јон са укупним уделом од 51 %. Јони Mg²⁺ и Na⁺ скоро су подједнако заступљени са по 4,7 %, односно 4,3 %. Сличан удео имаји и јони Cl⁻ и SO₄²⁻, са уделом од 5,9 %, односно 4,5 %. Калујумов јон заступљен са само 1,9 %.

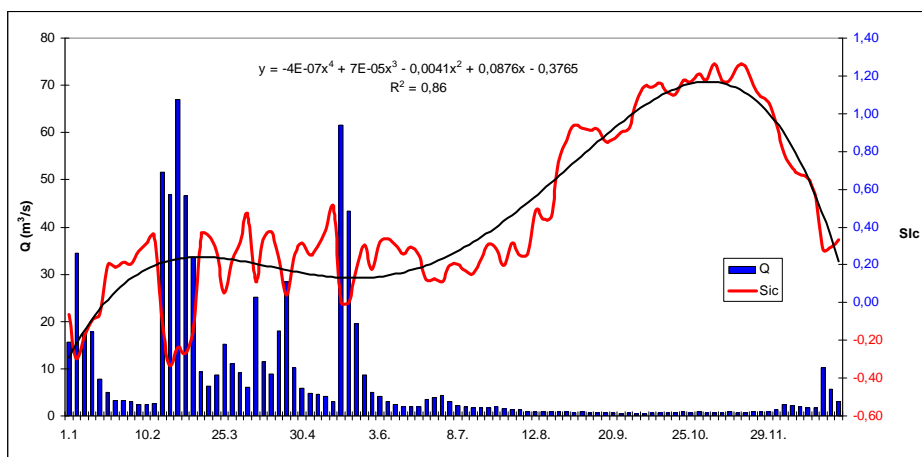


График 3. Годишња варијабилност протицаја Q и SIc.

Ефекат утицаја сезонског фактора на процес хемијског растварања стена може се изразити и преко SI индекса калцита (Wade A.J. et. al. 2002, Neal C., 2002). Ранија истраживања (Манојловић и др., 2010) показала су да у нашим климатским условима индекс засићења вода калцитом је виши током летњих месеци, када је констатована и повећана минерализација, а знатно нижи током зимских месеци што је праћено смањеном минерализацијом.

Генерално, такав тренд уочен је и на примеру вода Црнице. Највећем делу године вредности SIc су позитивне. То указује на изразиту инкрустивност воде, која је последица с једне стране геолошког састава, а са друге стране хидролошких услова. Међутим, у току анализираних периода у водама Црнице вредности SI калцита варирају у распону од - 0,33 до 1,26, са средњом вредношћу од 0,50. Негативне вредности SIc везане су искључиво за периоде изразито високих вода. Овакви

екстремни хидролошки догађаји при којима је SІc био негативан јавили су се у јануару и фебруару, док су се током мајског поводња приближили еквилибријуму.

Изразито високе вредности SІc индекса у води Црнице померене су од уобичајених летњих ка јесењим месецима. Ово фазно померање максималних вредности SІc индекса резултат је изразито дугог трајања сушног периода и с тим у вези хидролошке рецесије. С обзиром да виши индекс засићења током летњих месеци указује на зависност од услова у речном току када доминирају воде из нижих хоризоната (Wade A.J. et al. 2002, Neal C., 2002), то за последицу има појаву високе минерализације вода. Конкретно у случају 2010. године, максимум минерализације вода везан је за почетак јесени (септембар 397,2 mg/l), али су због поменуте хидролошке рецесије вредности веома високе и током осталих јесењих месеци. Тако средња месечна минерализација у октобару износила је 396,5 mg/l, а у новембру 392,4 mg/l.

Диференцијација годишњих доба

У климатској геоморфологији често се поставља питање диференцијације утицаја бројних климатских фактора, квалитативно садржаних у термину годишње доба. У том циљу извршена је анализа парцијаних коефицијената корелације (*pkk*). За диференцијацију сезонског фактора узета су три параметра: индекса засићења воде калцитом (SІc), протицај (Q) и температура воде (t). Они показују збирни утицај сезонских фактора на индекс SІc. Међутим, у циљу детерминације сезонског фактора анализа параметара је извршена уз искључени утицај протицаја. Ово је учињено из разлога да се отклони неоспорно висока повезаност протицаја и поменутог индекса. У анализираној години највећи степен корелације између Q и SІc био је током зимских месеци (-0,72) и летњих месеци (-0,58). Међутим, *pkk* уз искључени утицај протицаја показују другачију ситуацију. Највећи степен повезаности између индекса засићења воде калцитом и годишњег доба, а уз искључени утицај протицаја, је у пролеће (-0,75) и у јесен (-0,56), док су вредности за зиму и лето безначајне (табела 1).

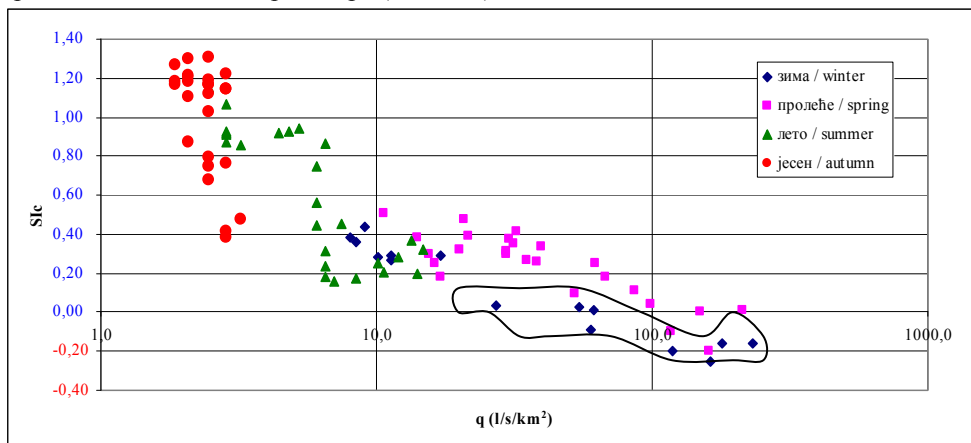
Табела 1. Коефицијенти корелације (*r*) и парцијални коефицијент корелације (*pkk*) по годишњим добима.

	Зима / winter	Пролеће / spring	лето / summer	Јесен / autumn
<i>r</i> Q - t	-0,4	-0,86	-0,77	-0,54
<i>r</i> Q - SІc	-0,72	-0,06	-0,58	0,33
<i>r</i> t - SІc	0,83	0,12	0,87	-0,85
<i>pkk</i> SІc-t.Q	-0,05	-0,75	-0,06	-0,56

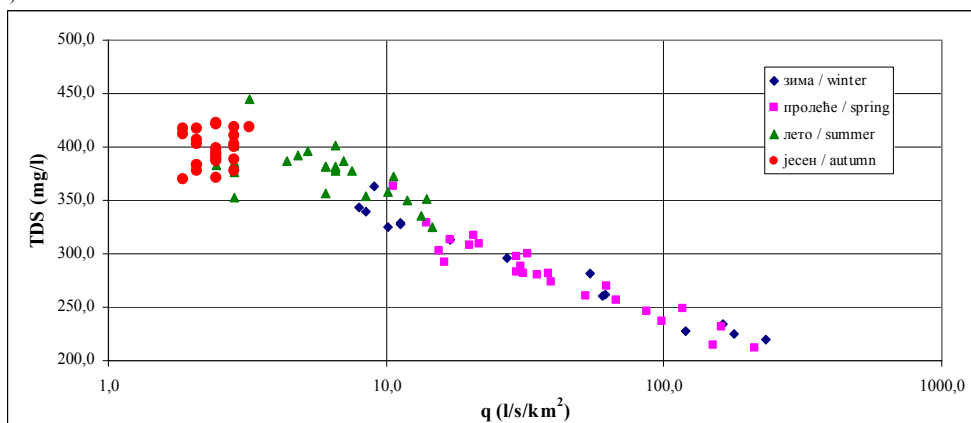
Нумерички метод анализе потврђује и допуњује графички приказ података. Тако су на графику 4 приказане вредности и однос између специфичних отицаја (q) и SІc индекса. Ако се из анализе изузму екстремни хидролошки догађаји у јануару и фебруару (када SІc има негативан предзнак), положај одговарајућих вредности указује на јасну диференцираност између годишњих доба. Другим речима, поларизација годишњих доба је таква да се по својим карактеристикама издвајају два екстремна (пролеће и јесен) и два прелазна типа (лето и зима).

Међутим, у погледу индекса засићења калцитом, минерализације и водности изражене преко специфичног отицаја, пролеће и јесен се разликују по многим вредностима. Посматрајући узорачке вредности у сваком од годишњих доба, примећује се да су јесење вредности много више груписане од пролећних. Разлог те појаве је велика постојаност хидролошко-метеоролошких услова током јесењих месеци, што најбоље илуструју мале вредности коефицијента варијабилности датих параметара. С друге стране, током пролећа било је вишекратних промена температуре

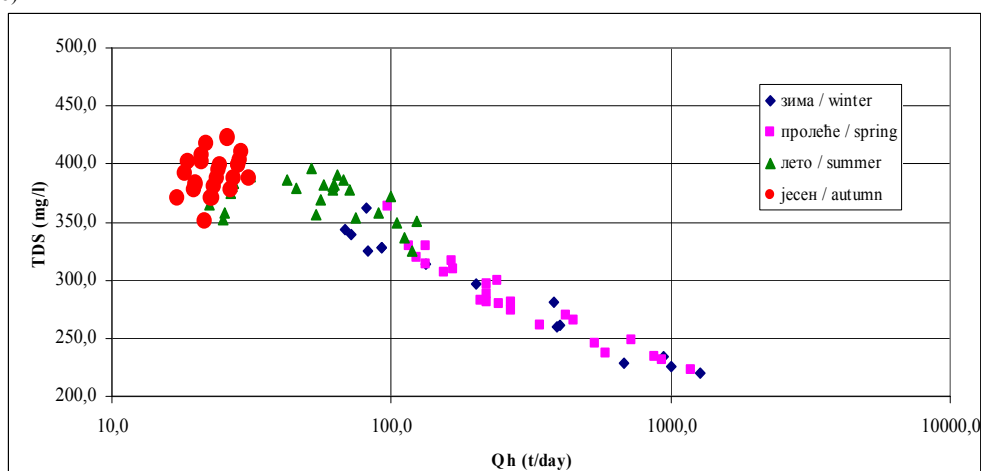
ваздуха и количине падавина, а самим тим и протицаја што се одразило на већу променљивост датих параметара (табела 2).



а)



б)



в)

График 4. Однос између специфичног отицаја q и SIc индекса (а), специфичног отицаја q и растворених минералних материја TDS (б)

и проноса хемијски раствореног наноса Qh и растворених минералних материја TDS (ц).

Табела 2. Основне карактеристике пролећних и јесењих вода.

	Пролеће / Spring			Јесен / Autumn		
	q (l/s/km ²)	TDS (mg/l)	SIc	q (l/s/km ²)	TDS (mg/l)	SIc
average	47,8	283,6	0,23	2,45	363,5	1,01
min	10,7	212,0	-0,20	1,66	370,1	0,38
max	222,1	362,9	0,51	3,98	422,6	1,31
σ	41,4	36,0	0,18	0,41	16,4	0,28
Cv	86,6	12,9	77,5	1,68	4,1	28,0

У току 2010. године из слива Црнице изнето је 62065,2 t хемијски раствореног наноса, што чини специфичну хемијску ерозију од 214,8 t/km²/год, што је у односу на вишегодишњи просек (Манојловић П., 1993) за 5,1 пута већа вредност. Обрачунати специфични отицаји до хидролошког профила Параћин (289 km²) подељени су у девет класа (график 5). Највећим делом године доминирају воде са мање од 5 l/s/km². Оне чине 34,2 % времена, укупна минерализација воде је у том периоду била највиша, али је интензитет хемијске ерозије био најнижи, свега 5,3 % годишње вредности. С друге стране, специфични отицаји једнаки или виши од 150 l/s/km² јавили су се свега 11 пута током анализираних периода, што чини свега 3 % времена, али се за тај временски период из слива евакуисало 19 % хемијски растворених минералних материја.

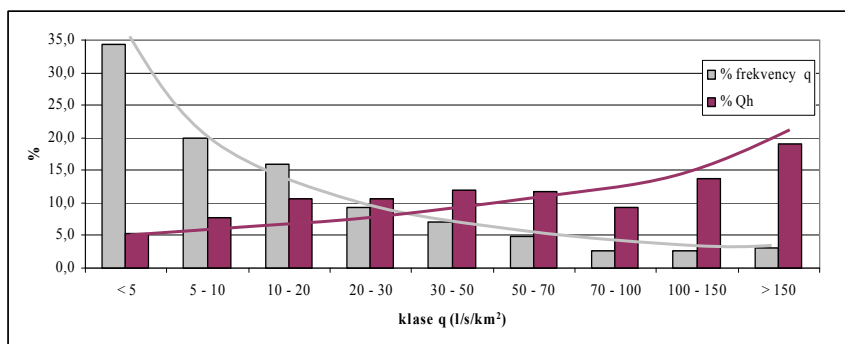


График 5. Учесталост специфичног отицаја (q) и процентуални удео проноса хемијски раствореног наноса (Qh) за дате класе q.

Табела 3. Дистрибуција растворених минералних материја (TDS) и проноса хемијски раствореног наноса (Qh) за дате класе специфичног отицаја (q).

klase q (l/s/km ²)	frekvencij q	frekvencij q (%)	TDS (mg/l)	Qh (t)	Qh (t/km ²)	Qh (%)
< 10	198	54,2	374,9	8063,2	27,9	13,0
10 - 50	118	32,3	317,1	20571,0	71,2	33,1
> 50	49	13,4	265,3	33431,1	115,7	53,9

Независно посматрано од годишњих доба ако се специфични отицаји класификују на мале, средње и велике воде (табела 3), ситуација је далеко јаснија. Мале воде (мање од 10 l/s/km²) су чиниле 54,2 % годишњег времена, али су условиле

засићења воде калцитом и годишњег доба, а уз искључени утицај протицаја, је у пролеће и у јесен.

Како су по хидролошким карактеристикама ова два периода у екстремним односима, таква ситуација се одразила и на пронос хемијски раствореног наноса. Током пролећа из слива је пронето 49,7 %, а током јесени само 7,6 % годишње суме хемијски раствореног наноса.

Ако се у разматрање узму месеци који су у односу према количини отицајне воде изнад и испод вишегодишњег просека, током анализираних година издвојена су два периода: први период (*јануар - мај*) карактеришу протицаји који су знатно изнад просека и други период (*август-новембар*) током кога су протицаји били испод вишегодишњег просека. Однос између ових екстремних хидролошких периода је 1:24, што је одразило на однос између проноса хемијски раствореног наноса од 1:16,2.

Литература

- Anderson, S.P. (2005). Glaciers show direct linkage between erosion rate and chemical weathering fluxes. *Geomorphology* 67, 147-157
- Campbell, S.W., Dixon, J.C., Thorn, C.E. and Darmody, R.G. (2002). Chemical denudation rates in Karkevagge, Swedish Lapland. *Geografiska Annaler* 84 A (3-4), 179-185
- Dragičević, S., Nenadović, S., Jovanović, B., Milanović, M., Depetris P.J. (2010). Degradation of Topcidarska river water quality (Belgrade). *Carpatian Journal of Earth and Environmental Science*, 5 (2), 177-174
- Гавриловић Јб., Дукић Д. (2002): *Реке Србије*. Београд: Завод за уџбенике и наставна средства
- Gao, Q., Tao, Z., Huang, X., Nan, L., Yu, K. and Wang Z. (2009). Chemical weathering in the Xijang River basin, South China. *Geomorphology* 106, 324-332
- Hren, M.T., Champerlian, C.P., Hilley, G.E., Blisniuk, P.M. and Bookhagen, B. (2007). Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO₂ consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2907-2935
- Lecomte K.L., Garcia M.G., Formica S.M., Depetris P.J. (2009): Influence of geomorphological variables on mountainous stream water chemistry (Sierras Pampeanas, Córdoba, Argentina). *Geomorphology* 110, 195-202
- Manojlović P., (1992). *Hemijska erozija kao geomorfološki proces – teorijski, analitički i metodološki aspekt*. Београд: Географски факултет
- Манојловић П. (1993): Речна ерозија у горњем делу слива Црнице. *Гласник Српског географског друштва*, LXXIII (1), 3-14
- Манојловић П., Николић М., Мустафић С., Луковић Ј. (2010): Сезонска варијабилност минерализације вода у сливу Црвене реке. *Гласник српског географског друштва св. XC*, 4, 9-21
- Manojlović P., Mustafić S., Mladenović B. (2012a): Chemical And Mechanical Water Erosion Ratio In The Mlava River Basin. *Bulletin of the Serbian Geographical Society*, XCII (2), 27-46
- Manojlović P, Mustafić S., Luković J., Milošević M. (2012b): Chemically dissolved and suspended load in Mlava River basin. International Conference on "Land Conservation"-LANDCON 1209: Sustainable land management and climate change, Donji Milanovac, 47-47
- Neal, C. (2002). Calcite saturation in eastern UK rivers. *The Science of the Total Environment* 282-283, 311-326
- Просторни план општине Параћин (2006). ЈП Дирекција за урбанизам Крагујевац
- Roy S., Gaillardet J., Allegre C.J. (1999): Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (9), 1277-1292
- Siyue, L., X.X., Lu, Min, He, Yue Zhou, Rongta Bei, Li Li, and Alan D. Ziegler. (2011). Major element chemistry in the upper Yangtze River: A case study of the Longchuanjiang River. *Geomorphology* 129, 29-42
- Wade, A.J., Neal, C., Smart, R.P. and Edwards A.C. (2002). Calcite saturation in the River Dee, NE Scotland. *The Science of the Total Environment* 282-283, 327-340
- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupre, B., Gaillardet, J. and Efimova, L.E. (2007). Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: Assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chemical Geology* 242, 255-277
- Zhao, J., Wang, C., Jin, Y., Sun, G. and Xiao, J. (2009). Seasonal variation in nature and chemical compositions of spring water in Cuihua Mountain, Shaanxi province, central China. *Environ. Geol.* 57, 1753-1760
- Zhu B., Yu J., Qin X., Rioual P., Xiong H. (2012): Climatic and geological factors contributing to the natural water chemistry in an arid environment from watersheds in northern Xinjiang, China. *Geomorphology* 153-154, 102-114
- Живковић, Н. и Смиљанић, С. (2005). Изотермна карта Источне Србије. *Гласник Српског географског друштва*, 85 (1), 31-38
- Живковић, Н. и Анђелковић, Г. (2004). Висински градијенти падавина у Србији. *Гласник Српског географског друштва*, 84(2), 31-36

TRANSPORT OF DISSOLVED LOAD IN THE HYDROLOGICALLY EXTREME CONDITIONS IN THE CRNICA RIVER BASIN

PREDRAG MANOJLOVIĆ¹*, TANJA DOBROSAVLJEVIĆ¹, SANJA MUSTAFIĆ¹, MILAN SREJIĆ¹

¹*University of Belgrade - Faculty of Geography, Studentski trg 3/3, 11000 Belgrade, Serbia*

Abstract: During 2010, 62065.3 t of the dissolved load were transported from the Crnica Basin, which was 5.1 times higher than the long-term average value. In hydrological terms the studied year was specific. In the period from January to May the amount of runoff water was significantly above the average perennial values, while in the period from August to November the amount was below the perennial average. According to the hydrological conditions in the period January-May 82.3% were transported, and in the period August-November only 5.1% of the annual dissolved load amount. Most of the year (54.2% of the time) the specific runoff was less than 10 l/s/km², the average water mineralization was 374.9 mg/l, and in that time 13% of the total annual amount of the dissolved load was evacuated. On the other hand, the specific runoffs greater than 50 l/s/km² represented 13.4% of the annual frequency, the average water mineralization was 263.3 mg/l, but for that time period even 53.9% of the annual quantity of the dissolved load was evacuated.

Keywords: extreme hydrological conditions, dissolved minerals, transport of the dissolved load, Crnica Basin, Eastern Serbia.

Introduction

Chemistry of surface waters and dissolved load transport is determined by a number of environmental factors. As the most dominant environmental factors distinguish the geological composition and amount of runoff water (Manojlović P., 1992). However, other factors are also of a greater or lesser importance. Thus, the target factor of forming the water mineralization in conditions of cold climate is a seasonal melting of snow (Campbell S.W. et al., 2002, Anderson S.P., 2005). Variability of dissolved minerals can be strongly influenced by vegetation and pedogenetic processes (Zakharova E.A. et al., 2007, Zhao J. et al. 2009), while certain studies show the impact of evaporation on water chemistry (Zhu B. et al. 2012). In the same or similar geological and climatic characteristics, the formation of geochemical characteristics of water is greatly influenced by geomorphological factors as well, primarily the basin size, terrain slope and drainage density of the river network (Lecomte K.L. et al. 2009). On the other hand, a combined effect of large amount of precipitation, rapid tectonic uplift, steep slopes of river flows and high energy of flows cause high transport of dissolved load (Hren M.T. et al. 2007). But in addition to physical-geographical characteristics, various human activities may also further affect changes in the characteristics of the rivers chemistry (Roy S. et al., 1999, Dragičević S. et al., 2010, Siyu L. et al. 2011). However, a distinct seasonality of water chemistry and transport of dissolved load is caused by amount of precipitation (Hren M. et al., 2007, Gao Q. et al. 2009). The amount of precipitation is not only an input parameter of erosion intensity. It is more than that, in conjunction with the current weather conditions and the state of vegetation it modifies, i.e., models the intensity of minerals dissolution and intensity of their transfer from the basin (Manojlović P. et al. 2012a, 2012b). In this sense, the aim of this study is to determine the influence of seasonal factors, caused by extreme climatic-hydrological events and expressed by the amount of runoff water to the chemistry of waters and transport of the dissolved load.

Physical-geographical characteristics of the basin

The Crnica River is one of the most significant right tributaries of the Velika Morava. The basin area is 338 km², and the flow length is of 32 km (Gavrilović Lj., Dukić D., 2002). It stretches between 43° 49' and 44° 00' of the north geographical latitude and 21° 21' and 21° 43' of the east geographical longitude. On Srednji Kučaj is the highest point of the basin Debelo Brdo (1005 m), while the lowest point (120 m) is at the confluence in the Velika Morava.

In geological terms, from west to east interchange Cretaceous limestone, red sandstone, Jurassic limestone, Neogene sediments, and in the lowest parts of the basin alluvial deposits. Heterogeneous geological structure has caused the emergence of various types of soil. The largest distribution have skeletoidal and skeletal soils (36%) and red soil, which are widespread in the eastern part of the basin. Alluvial soils are stretched on both sides of the river, occupying approximately 7% of

the basin area. North to south from the alluvial deposits vertisol is represented (7%), and in small patches also brownized vertisol and cambisol. Deluvial soil covers about 4% of the basin area, while only 1% in the northern part of the basin belongs to podzols (Spatial Plan of Paraćin Municipality, 2006).

Altitude increases from west to east, and in that direction air temperature decreases. Average air temperature decrease is 0.60 °C/100 m. Isotherm of 10 °C is located at 245 m, isotherm of 8 °C at 578 m, and isotherm of 6 °C at 904 m above sea level (Živković N., Sminjanić S., 2005).

Using altitude precipitation gradient of 33 mm/100 m per the regression model (Živković N., Andjelković G., 2004), the average amount of precipitation in the lowest parts of the basin is 590 mm, while in the highest mountainous part 880 mm of precipitation is excreted on the average.

Research methodology

Water sampling was carried out in the period during the year 2010, twice a week on the average, with permanent daily sampling during extreme hydrological events. Based on 100 samples, the concentration of macroelements (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}), pH, water temperature and conductivity were analysed. All analytical procedures were done in the Laboratory of Physical Geography of the Faculty of Geography, University of Belgrade (Manojlović P. et al., 2010).

Distribution of months according to the season was done as follows: winter (December, January and February), spring (March, April and May), summer (June, July and August) and autumn (September, October and November).

Research results

Climatic-hydrological conditions and water mineralization in 2010

Analysed year of 2010 in hydrological and climatic terms is specific. In order to determine the deviation of the given year from the perennial average, the discharges (specific discharges) were considered in the hydrological profile of Paraćin, and the amount of precipitation on measuring station of Čuprija.

The average annual amount of precipitation for the period 1961/2010 is 661.3 mm. The minimum average monthly precipitation is in March (43.5 mm), and approximately the same value have February (45 mm), January (45.4 mm) and August (46 mm). The rainiest months are June (84.3 mm) and May (72.3 mm), representing 24% of the total annual precipitation. In the annual distribution, precipitation shows a considerable variability, which is highest in August ($C_v = 73$) and September ($C_v = 67.5$), which may be explained by the occurrence of sudden rain showers. Unlike them the most balanced amount of precipitation is during April ($C_v = 47.6$) and December ($C_v = 49.8$).

Analysed year of 2010 with a total annual amount of precipitation of 764 mm, belongs to above normal years. When viewed individually, by months, during seven months the amount of precipitation was higher than the average monthly amount (Graph 1a). The largest positive deviation has February, where the amount of precipitation is nearly 2.5 times higher than the average. In the first half of the year above average months were April, May and June. In autumn, the above average amount of precipitation is in October. Compared to the average, lesser amount of precipitation is in August, September and November, but in March as well.

Graph 1 Deviation of amount of precipitation (a) and average monthly discharges (b) in 2010 from the average monthly values for the period 1961/2010

Graph 2 Monthly amount of precipitation X (mm) and average monthly discharges Q (m³/s) in 2010

Given precipitation conditions reflected in the hydrological specificities in 2010. Average annual discharge in 2010 was 6.8 m³/s, what was almost 2 times higher value than the average for the period 1961/2010 (3.5 m³/s). According to its hydrological characteristics, the studied year is distinguished by the appearance of very extreme events. Specifically, in the annual distribution of runoff water amount, two periods are distinguished (Graph 1b): the first period (January - May) is

characterized by the discharges that are significantly above the average for the given months and the second period (August-November) during which the discharges were below the perennial average.

Average annual water mineralization of humus in 2010 amounted to 341.1 mg/l, which was significantly above the average value for Serbia (250 mg/l) (Manojloić P., 1998). It ranged from 237.1 mg/l at average daily discharge of 67 m³/s to 408.4 mg/l, when the discharge was 0.48 m³/s. The mineralization structure consists of cations in water which, according to the presence, can be ranked in the proportion of Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺, while anions are in the proportion of HCO₃⁻>Cl⁻>SO₄²⁻. Ca²⁺ ions are almost 1/3 of the total mineralization, namely 27.6 %, while the anions are dominated by HCO₃⁻ ion with the total proportion of 51 %. Ions Mg²⁺ and Na⁺ are almost equally represented with 4.7 % or 4.3 %. A similar proportion have also Cl⁻ and SO₄²⁻ ions, with the proportion of 5.9 % and 4.5 %. Potassium ion is represented with only 1.9 %.

Graph 3 Annual variability of the discharges Q and SIc.

The influence effect of the seasonal factor on the process of chemical decomposition of rocks can be expressed through SI index of calcite (Wade A.J. et al. 2002, Neal C., 2002). Previous researches (Manojloić P. et al., 2010) have shown that in our climatic conditions the water calcite saturation index was higher during the summer months, when the mineralization was identified and increased, and significantly lower during the winter months, which was followed by the reduced mineralization.

Generally, such a trend was observed in the example of the Crnica waters. Most of the year, the SIc values are positive. This indicates a significant inkrustivnost water, which is the consequence of the geological composition on one hand, and the hydrological conditions on the other. However, during the analysed period, in the Crnica waters, the SI calcite values vary from - 0.33 to 1.26, with the average value of 0.50. Negative SIc values are associated exclusively for the periods of extremely high waters. Such extreme hydrological events in which the SIc was negative appeared in January and February, while during the May flood approached to the equilibrium.

Extremely high levels of the SIc index in the Crnica water were moved from the usual summer to autumn months. This phase movement of the maximal SIc index values is the result of extremely long duration of the dry period and in this regard, the hydrological recession. Considering that higher saturation index during the summer months indicates a dependence from the conditions in the river flow when the waters from the lower horizons are dominated (Wade A.J. et al. 2002, Neal C., 2002), this results in the appearance of high mineralization of waters. Specifically in the case of the year 2010, the maximum water mineralization is related to early autumn (September 397.2 mg/l), but due to the aforementioned hydrological recession, the values are also very high during the other autumn months. Thus the average monthly mineralization in October was 396.5 mg/l, and in November 392.4 mg/l.

Differentiation of seasons

The climatic geomorphology is often questioned about the differentiation of the numerous climatic factors influences, qualitative contained in the term season. In that purpose, an analysis of partial coefficients correlation (*pcc*) was done. To differentiate the seasonal factor, three parameters were taken: water calcite saturation index (SIc), discharge (Q) and water temperature (T). They show the cumulative influence of seasonal factors on the SIc index. However, in order to determine the seasonal factor, the parameters analysis was performed with the excluded discharge influence. This was done in order to eliminate the undisputed high correlation of discharges and the aforementioned index. In the analysed year, the highest degree of correlation between Q and SIc was during the winter months (-0.72) and summer months (-0.58). However, the PCC with the excluded discharge influence show a different situation. The highest degree of correlation between the water calcite saturation index and season, and with the excluded discharge influence, is in spring (-0.75) and in autumn (-0.56), while the values for winter and summer are insignificant (Table 1).

Table 1 The correlation coefficients (r) and partial correlation coefficient (*pcc*) by seasons.

Numerical analysis method confirms and complements the graphical representation of data. Thus, Graph 4 shows the values and relationship between specific runoffs (q) and SIc index. If we exclude from the analysis the extreme hydrological events in January and February (when the SIc has

a negative sign), the position of the corresponding values indicates a clear differentiation between the seasons. In other words, the polarization of the seasons is such that according to their characteristics distinguish two extreme (spring and autumn) and two transitional types (summer and winter).

However, regarding the calcite saturation index, mineralization and water level expressed through the specific runoff, spring and autumn are different in many values. Looking at the sampling values in each of the seasons, it can be noticed that the autumn values are much more clustered than the spring ones. The reason for this phenomenon is the high stability of hydrological-meteorological conditions during the autumn months, which is best illustrated by small coefficient of variation values of the given parameters. On the other hand, in the spring there were multiple changes in air temperature and amount of precipitation, and thus the discharges, what reflected in greater variability of the given parameters (Table 2).

Graph 4 Relationship between the specific runoff q and SIc index (a), specific runoff q and dissolved minerals TDS (b) and dissolved load transport Q_h and dissolved minerals TDS (c).

Table 2 Basic characteristics of the spring and autumn waters

In 2010, from the Crnica Basin, 62065.2 t of the dissolved load was carried out, what made the specific chemical erosion of 214.8t/km²/year, which was, compared to the annual average (Manojlović P., 1993), 5.1 times higher value. The calculated specific discharges to the hydrological profile of Paraćin (289 km²) are divided into nine classes (Graph 5). Most of the year is dominated by the waters with less than 5 l/s/km². They make up 34.2 % of the time, the total water mineralization in this period was the highest, but the chemical erosion intensity was the lowest, only 5.3 % of the annual value. On the other hand, the specific discharges equal to or higher than 150 l/s/km² were reported only 11 times during the analysed period, accounting for only 3 % of the time, but for that time period 19 % of the dissolved load were carried out from the basin.

Graph 5 Frequency of the specific runoff (q) and percentage proportion of the dissolved load transport (Q_h) for the given classes q

Table 3 Distribution of the dissolved minerals (TDS) and dissolved load transport (Q_h) for the given classes of the specific runoff (q)

Observed independently from the seasons, if the specific runoffs classify as low, medium and large waters (Table 3), the situation is far clearer. Low waters (less than 10 l/s/km²) formed 54.2 % of the annual time, but caused only 13% of the chemical erosion annual volume. On the other hand, high waters, with the specific runoffs of more than 50 l/s/km² make only 13.4 % of the annual frequency, but cause nearly 54 % of the annual erosion value.

Observed by the seasons, when erosion is in question, the winter and spring months stand out by far. During the spring period, 30866.8 t of the dissolved load were carried out from the basin, which was 49.7 % of the annual values, while during three winter months 23247.6 t of the dissolved load were carried out. Summer as the season had a 2.6 times greater transport than autumn. Thus, during the summer months 5756.8 t were carried out and 2194.1 t of the dissolved load during autumn.

Graph 6 Seasonal transport of the dissolved load

Even more pronounced seasonal aspect, observed through the meteorological-hydrological conditions in the basin, is reflected in the percentage proportion of discharges and dissolved load transport. Within the same year, which is wholly by water level above the perennial average, we can single out two opposite periods which, by characteristics of the water level and transport, are in extreme relationships. Thus, in the period January-May (which at the same time had above-average discharge values), 89 % of the total annual amount of water ran off, and 82.3 % of the annual quantity of dissolved load were transported. The amount of runoff water in the second half of the year, i.e., in the period *August-November* (for which the discharge values below average were associated) was only 3.7 % of the year amount, with only 5.1 % of transported dissolved load. In other words, the relationship between the extreme periods regarding the water level was 1:24, and in terms of dissolved load transport 1:16.2.

Conclusion

Since the studied year of 2010 was supremely extreme in high, and also low discharges, in correspondence with them were the water mineralization and dissolved load transport as well. In mostly colder part of the year secreted a large amount of precipitation, which resulted in above-average discharges. In warmer period of the year excreted extremely small amount of precipitation, which resulted in extremely low discharges.

Cumulative effect of all the factors, which can be defined as a seasonal factor, can be expressed with the SIC index. It is influenced by the pH of water, its temperature and the concentration of calcium and hydro-carbonate ions. All these values are highly correlated with the discharge. Recognizing the influence of seasonal factors can be made, only after removing the influence of the water level of the basin. After the analysis was done, it was concluded that the climate-vegetation factor mostly affects the chemistry of waters in the spring and autumn months. The highest degree of correlation between the index of calcite saturation of water and the season, and with the influence of discharges excluded, was in the spring and autumn.

As per the hydrological characteristics, these two periods are in extreme relationships, such situation reflected in the dissolved load transport. During the spring, 49.7 % of the annual sum of the dissolved load were carried out from the basin, while in the autumn only 7.6 %.

If we take into consideration the months which are in relation to the amount of runoff water above and below the perennial average, during the analysed year two periods were singled out: the first period (January - May) characterized by the discharges that were significantly above the average and the second period (August-November) during which the discharges were below the perennial average. The relationship between these extreme hydrological periods is 1:24, which reflected in the relationship between the dissolved load transport of 1:16.2.