

ГІДРОХІМІЯ, ЯКІСТЬ ВОДИ

УДК 556.531.3/.4 + 556.551

Н.М.Осадча, В.І.Осадчий

Український науково-дослідний гідрометеорологічний інститут, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ ВЕЛИЧИНИ pH ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМ ДНІПРА, ДУНАЮ, ЗАХІДНОГО БУГУ

Проведено аналіз умов формування величини pH води на основі термодинамічного моделювання рівноважних складових карбонатної системи у воді річок Дунай, Західний Буг та Канівського водосховища.

Вступ

На основі аналізу багаторічної інформації, отриманої Державною системою спостережень за хімічним складом поверхневих вод України, встановлена тенденція до збільшення середньорічної величини pH води у басейнах Дніпра, Дунаю, Сіверського Дінця і особливо Західного Бугу в період 1990-2000 рр. Маючи сезонний характер коливань, що обумовлено, у першу чергу, гідробіологічними процесами, величина pH, як відомо, є досить стабільним показником і змінюється в незначних межах.

Значення водневого показника залежить переважно від співвідношення у воді похідних вугільної кислоти та її іонів, що кількісно визначається рівнянням: $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$ [2, 3, 5,10].

Основним джерелом надходження у воду вуглекислого газу є обмін з атмосферою, окиснення органічних речовин і дихання тварин. Фотосинтетична діяльність рослин, навпаки, зменшує присутність у воді CO_2 . Розчинений CO_2 взаємодіє з водою і утворює вугільну кислоту, яка дисоціює з утворенням послідовно гідрокарбонатних і карбонатних іонів. У свою чергу, кількість карбонатних іонів контролює розчинність карбонату кальцію та магнію. Збільшення pH води як важливої складової карбонатно-кальцієвої рівноваги призводить до її зрушення у бік утворення хемогенного карбонату кальцію ($CaCO_3$) з можливим виведенням із фази розчину.

З огляду на теорію рівноваг, стан карбонатної системи може бути описаний наступними рухливими рівновагами:

- 1) абсорбційна рівновага CO_2 в атмосфері і CO_2 у воді ($P_{\text{CO}_2\text{водн}}/P_{\text{CO}_2\text{атм}}$);
- 2) гідратаційно-іонна рівновага в розчині між CO_2 (а точніше $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$) та HCO_3^- ;
- 3) гетерогенна рівновага між CaCO_3 в розчині і твердій фазі.

Кожна зі згаданих рівноваг характеризує стійкість карбонатної системи за даних умов t° і рН. Термодинамічні умови (температура та тиск) більшою мірою визначають розчинність газу CO_2 у воді. Взаємозв'язок похідних вугільної кислоти визначається, головним чином, силами хімічної взаємодії між молекулами CO_2 та H_2O , ступенем дисоціації вугільної кислоти, іонною силою розчину та ін.

Головною метою роботи було проведення аналізу умов формування величини рН у поверхневих водах басейнів Дніпра, Дунаю, Західного Бугу шляхом термодинамічного моделювання процесів рівноважних взаємодій для виявлення чинників зазначеного підвищення рН води.

Матеріали та методи

В якості вихідних даних використали результати спостережень за хімічним складом води Державної гідрометеорологічної служби України за період 1989-2001 рр. у створах м. Ізмаїл (р. Дунай), м. Буськ (р. Західний Буг), вище м. Києва (Канівське водосховище, басейн Дніпра). Як було вказано вище, у зазначених річкових басейнах спостерігалася тенденція до зростання рН води.

Визначення рівноважного складу багатокомпонентної хімічної системи проводилося за допомогою методу констант рівноваги і базувалося на вирішенні рівнянь закону діючих мас. Між формами вугільної кислоти у водному середовищі встановлюється динамічна рівновага, яка, згідно з рівняннями констант дисоціації H_2CO_3 , може бути виражена як функція рН, адже іони водню беруть участь у всіх ступенях дисоціації і є показником стану рівноваги. Через незначну частку карбонатних іонів у поверхневих водах України для розрахунку рН враховували лише перший ступінь дисоціації H_2CO_3 , що описується рівнянням:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]\gamma_{H^+}\gamma_{HCO_3^-}}{[H_2O][CO_2]} = K_1 \quad (1)$$

Розв'язавши рівняння (1) відносно H^+ , отримали наступний вираз:

$$pH = pK_1 + \lg \frac{\gamma_{HCO_3^-} [HCO_3^-]}{[H_2O][CO_2]} \quad (2)$$

Рівняння (2) дозволяє наочно оцінити певні взаємозв'язки водневого показника зі співвідношенням гідрокарбонатних іонів і вільної вуглекислоти у воді. Як видно з виразу (2), рН змінюється прямо пропорційно до HCO_3^- і обернено пропорційно до CO_2 . Співвідношення HCO_3^- / CO_2 визначається температурою води, атмосферним тиском, взаємною розчинністю сольових систем, процесами фотосинтезу, деструкцією органічних речовин.

Розрахунки, виконані за допомогою розробленого в УкрНДГМІ комп'ютерного моделюючого комплексу TETRA, в основі якого лежить термодинамічна модель MINTEQA 2. Статистична обробка результатів проводилася загальноприйнятими методами [1].

Результати та їх обговорення

На основі виразу першої константи дисоціації вугільної кислоти (K_1) теоретично розраховували залежність величини рН води від концентрації CO_2 (рис.1).

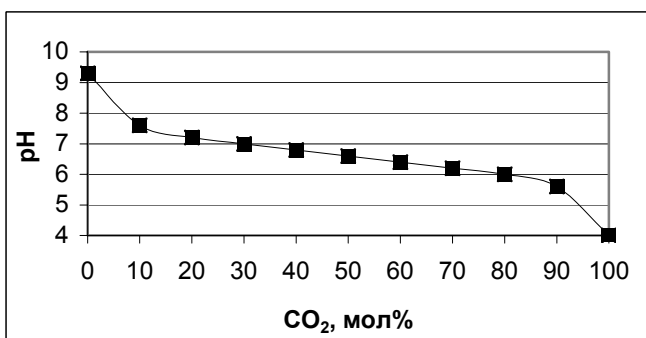


Рис.1. Залежність величини рН від концентрації CO_2 (у мол.%)

На кривій взаємозалежності вмісту CO_2 та величини рН чітко виділяються наступні характерні відрізки:

1) відрізок кривої, що відповідає приблизно 25-75 мол.% CO_2 , на якому спостерігається практично прямолінійна залежність між рН та CO_2 ;

2) спадаючий та зростаючий відрізки кривої при концентраціях CO_2 близьких до 100 мол.% та до нуля, де відбуваються різкі зміни рН при відносно невеликих змінах CO_2 .

Тобто теоретично при концентраціях CO_2 , характерних для природних вод, істотні зміни рН не відбуваються.

Басейн Дунаю. У басейні Дунаю наприкінці у період 1990-2000 рр. спостерігалася тенденція до підвищення рН води, а середньорічні величини коливались у межах 7,7 – 8,1 одиниць (рис. 2).

Разом зі збільшенням рН води в Дунаї відбувалося зменшення вмісту CO_2 розчин.

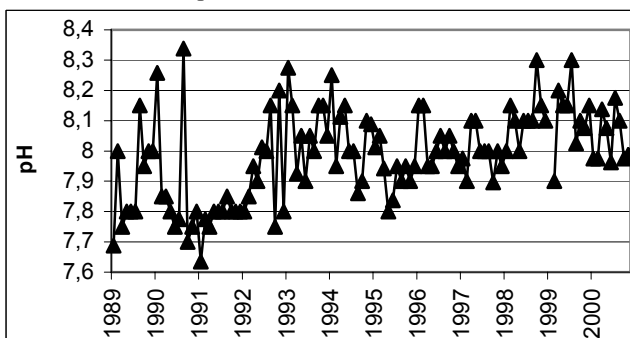


Рис.2. Динаміка величини рН у воді р.Дунай (м.Ізмаїл) протягом 1989-2001 рр.

Оцінка залежності вказаних показників свідчить про тісний обернений зв'язок між рН води і CO_2 (коефіцієнт кореляції $r = -0,75 \pm 0,1$; $p=0,99$), який описується рівнянням $\text{pH} = 0,0062\text{CO}_2^2 + 0,1208\text{CO}_2 + 8,3488$; $R^2=0,64$ (рис.3).

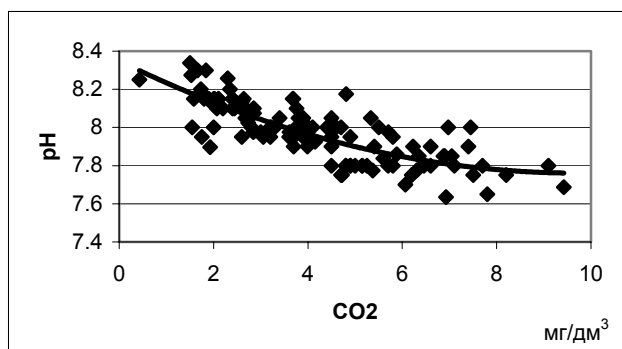


Рис.3. Залежність між величиною рН води та вмістом діоксиду вуглецю у воді р.Дунай (м.Ізмаїл)

Статистично значимого зв'язку між величиною рН та вмістом HCO_3^- у воді Дунаю не встановлено. За даними строкових спостережень у пункті м.Ізмаїл концентрації HCO_3^- змінювалися в невеликих межах – 170-210 мг/дм³. Як правило, концентрації головних іонів визначаються коливаннями витрат води. Але в даному випадку значимого зв'язку не виявлено. Перетворивши рівняння (1), отримали вираз $\text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{H^+}{K_1} \text{HCO}_3^-$, з якого

видно, що значні зміни рН можливі за умови стабільності множника HCO_3^- у правій частині рівняння. У цьому випадку концентрації іонів водню будуть визначатися тільки виразом $H^+ = K_1 \times \text{H}_2\text{CO}_3$, тобто концентрацією діоксиду вуглецю (див. рис. 3). Вміст CO_2 легко змінюється навіть протягом доби і залежить як від змін парціального тиску вуглекислого газу, так і від протікання фотосинтетичних процесів і окиснення органічних речовин. Перевірка тісноти зв'язку між CO_2 і вмістом органічних речовин (за ХСК) показала, що коефіцієнт кореляції з вірогідністю 0,99 був значимим, проте його абсолютне значення не перевищило 0,33, а довірчий інтервал становив 0,07-0,52 [1]. Таким чином, зменшення органічного забруднення дунайської води певним чином вплинуло на зниження вмісту вуглекислого газу у воді, однак це не було основним чинником даного процесу.

Вірогідно було б припустити, що видалення з води CO_2 має супроводжуватися різким підвищенням рН, що небезпечно для живих організмів. У дійсності таких явищ не спостерігається, а підвищення рН, як правило, відбувається на незначний відсоток. Це визначає буферні властивості води і залежить від того, що після видалення CO_2 і зниження концентрацій H^+ починає розпадатися частина гідрокарбонатних іонів: $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ з частковим відновлення дефіциту іонів водню. Підвищення тиску CO_2 над розчином викличе збільшення CO_2 у воді і з'явиться надлишкова кількість іонів H^+ , що викличе зниження рН. Частина іонів H^+ вступить у реакцію з CO_3^{2-} . У результаті дія утворених іонів H^+ буде знівельована і зниження рН розчину буде незначним [9].

Використовуючи дані про концентрації гідрокарбонатних іонів та CO_2 у воді р. Дунай біля м. Ізмаїла та рівняння (2), були виконані розрахунки теоретичної величини рН води (табл. 1). Величина K_1 при $t=10^\circ\text{C}$, 15°C та 20°C згідно К. Буха [10], була прийнята рівною відповідно $3,43 \times 10^{-7}$; $3,80 \times 10^{-7}$ та $4,16 \times 10^{-7}$. Коефіцієнти активності іонів розраховували за рівнянням Дебая-Хюккеля за допомогою комп'ютерного комплексу TETRA.

Таблиця 1

Співвідношення експериментальної та теоретичної величини
рН води р. Дунай

Рік	CO_2 , ммоль/дм ³	HCO_3^- , ммоль/дм ³	рН _{експерим.}	рН _{розрахунк.}	Абсолютне відхилення	Відносне відхилення, %
1989	0,124	3,306	7,92	7,78	0,14	1,8
1990	0,134	3,409	7,79	7,75	0,04	0,52
1991	0,130	3,331	7,75	7,76	-0,01	-0,13
1992	0,088	3,270	8,01	7,93	0,08	1,01
1993	0,073	3,064	8,06	7,98	0,08	1,00
1994	0,100	3,210	7,95	7,87	0,08	1,02
1995	0,094	3,186	7,96	7,89	0,07	0,89
1996	0,081	3,450	8,01	8,00	0,01	0,13
1997	0,045	3,162	8,00	8,21	-0,21	-2,56
1998	0,059	2,840	7,86	8,05	-0,19	-2,36
1999	0,047	3,34	8,13	8,21	-0,08	-0,97
2000	0,097	3,129	8,03	7,87	0,16	2,03

Як видно, експериментально визначені величини рН води практично відповідають їх теоретичним значенням. Це говорить про те, що розподіл

компонентів карбонатної системи у воді Дунаю близький до рівноважного. Знайдена похибка в межах 1-2 %, вірогідно, зумовлена процесами окиснення органічних речовин, які не підлягають стехіометричному співвідношенню елементарних реакцій.

Методом термодинамічного моделювання визначили межі можливих коливань рН води Дунаю біля м.Ізмаїла відповідно до зміни вмісту CO_2 у воді (рис.4).

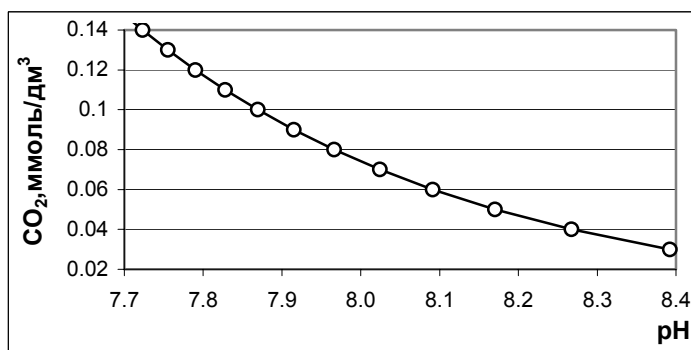


Рис. 4. Розрахункова величина рН води р. Дунай (м.Ізмаїл) відповідно до зміни концентрації $\text{CO}_{2\text{розч.}}$

CO_2 в межах 0,03-0,15 ммоль/дм³ (відповідно 1-6 мг/дм³), що спостерігалось у воді Дунаю, призведе до зміни рН в межах 0,70 одиниць.

Таким чином, найбільш вірогідною причиною збільшення величини рН води Дунаю протягом досліджуваного періоду було зменшення вмісту розчинених органічних речовин та посилення фотосинтетичних процесів.

Басейн Західного Бугу. Підвищення рН води у р. Західний Буг було найбільш інтенсивним із-поміж усіх зазначених річкових басейнів. Протягом 1999-2001 рр. середньорічні показники рН були близькими або перевищували 8 одиниць (рис.5).

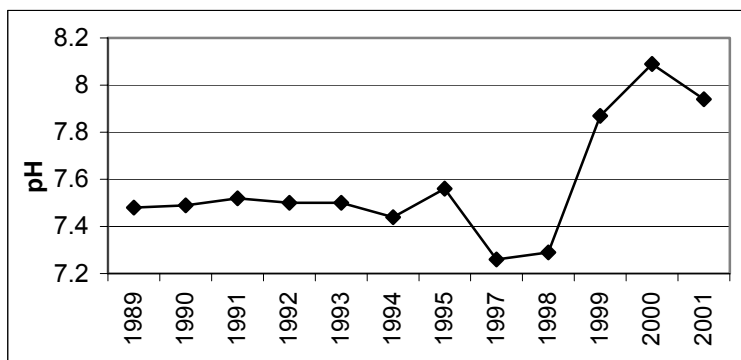


Рис. 5. Динаміка зміни величини рН у воді р.Західний Буг, м. Буськ

Враховуючи взаємозалежності, наведені у формулі 2, було проаналізовано зв'язки водневого показника з концентрацією CO_2 та гідрокарбонатних іонів. Результати показали, що між рН та CO_2 суттєвого зв'язку не існує ($r=0,28\pm0,2$, $p=0,99$). Як правило, у період збільшення рН води відбувалось і

збільшення вмісту CO_2 . Концентрації HCO_3^- хоч і збільшувалися протягом досліджуваного періоду, але статистично значимого зв'язку HCO_3^- із рН води також не отримали. Деякою мірою можна говорити про вплив водності на коливання вмісту HCO_3^- , але виявлений зв'язок був несуттєвим.

У даному випадку найбільш вірогідним припущенням може бути наявність істотного зовнішнього впливу. Створ м.Буськ знаходиться у безпосередній зоні впливу вод найбільш забрудненої в Україні річки Полтва. Це припущення підтверджується також сумісним ходом кривих рН у воді Західного Бугу і Полтви (рис.6).

Для водозабезпечення м.Львова використовуються підземні води, які далі після відповідного очищення скидаються до р.Полтви. Об'єми скиду стічних вод дуже значні і практично дорівнюють природному водному стоку річки.

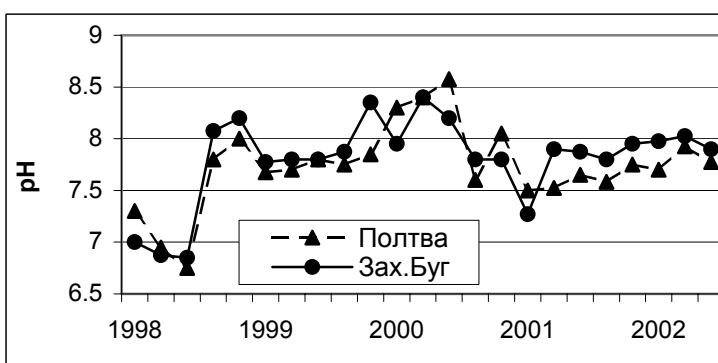


Рис.6. Динаміка рН води у річках Полтва (нижче м.Львова) та Західний Буг (м.Буськ)

Крім того, слід взяти до уваги той факт, що у формуванні підземного стоку у басейні Зах. Бугу беруть участь води приурочені до мергельно-крейдових відкладів [8]. Гідрокарбонати кальцію та магнію, що надходять із підземними водами, у свою чергу дисоціюють і збільшують концентрацію іонів HCO_3^- . Гідроліз HCO_3^- відбувається за схемою: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$. Тобто в системі відбувається накопичення гідроксильних іонів і відповідне збільшення рН.

Згідно з формулою (2) було розраховано теоретичну величину рН води залежно від вмісту вуглекислого газу та гідрокарбонатних іонів (табл.2).

Порівняно з водами Дунаю відносно відхилення розрахованих і виміряних величин рН у Західному Бугі істотніше і коливалось у межах близько 2-7%. Відхилення від рівноважного стану може бути зумовлено, на нашу думку, впливом антропогенних чинників, наприклад,

надходженням господарсько-побутових стічних вод з високим вмістом легкоокиснюваних органічних речовин.

Таблиця 2

Співвідношення експериментальної та теоретичної величини рН води
р.Західний Буг

Рік	CO ₂ , ммоль/дм ³	HCO ₃ ⁻ , ммоль/дм ³	рН _{експерим.}	рН _{розрахунк.}	Абсолютне відхилення	Відносне відхилення, %
1989	0,194	4,493	7,48	7,72	-0,24	3,11
1990	0,142	4,654	7,49	7,87	-0,38	4,83
1991	0,143	4,651	7,52	7,87	-0,35	4,45
1992	0,141	4,525	7,5	7,86	-0,36	4,58
1993	0,128	4,380	7,5	7,89	-0,39	4,94
1994	0,145	4,490	7,44	7,85	-0,41	5,22
1995	0,139	4,638	7,56	7,88	-0,32	4,06
1996	0,256	4,650	7,26	7,80	-0,54	6,92
1997	0,339	4,724	7,29	7,50	-0,21	2,80
1998	0,444	4,258	7,87	7,73	0,14	1,81
1999	0,300	4,787	8,09	7,56	0,53	7,01
2000	0,309	4,940	7,94	7,57	0,37	4,89

На основі даних спостережень виконано термодинамічне моделювання можливих змін рН води відповідно до коливань вмісту вуглекислого газу у воді Західного Бугу (рис.7).

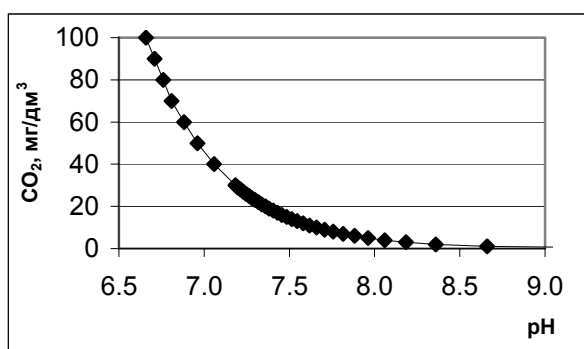


Рис.7. Розрахункова величина взаємозалежності рН води і концентрації CO₂ у воді р.Західний Буг, м.Буськ

Отримані дані повністю відповідають теоретичній залежності. На відрізку 20-100 мг/дм³ CO₂ спостерігається практично прямолінійна залежність між змінами вмісту вуглекислого газу та рН води. І тільки при зменшенні концентрацій CO₂ нижче 5 мг/дм³ можна чекати різкого підвищення рН води. У цілому при

коливанні вмісту CO_2 в межах 5,6 – 19,0 мг/дм³ зміни рН води будуть відбуватися в діапазоні 7,90-8,38 одиниць.

Басейн Дніпра. За останні 10 років ХХ ст. у воді Канівського водосховища (створ вище м.Києва) середньорічна величина рН води збільшилася від 7,25 до 8,39 одиниць (рис.8). У 1996 та 1999-2001 рр. середньорічні значення водневого показника перевищили 8 одиниць, а 2001 року величина рН була найвищою за весь досліджуваний період.

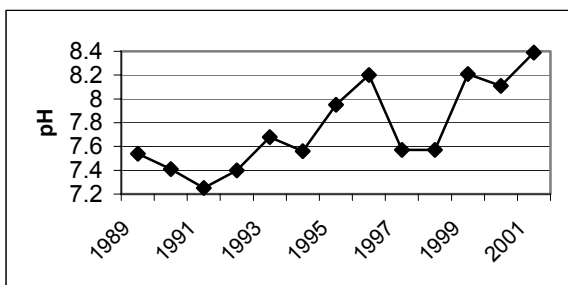


Рис.8. Динаміка зміни рН води Канівського водосховища, 1,5 км вище м.Києва.

За формулою 2 було виконано розрахунок теоретичної величини рН води Канівського водосховища (табл. 3).

Таблиця 3

Співвідношення експериментальної та теоретичної величини рН води Канівського водосховища (створ 1,5 км вище м.Києва)

Рік	CO_2 , ммоль/дм ³	HCO_3^- , ммоль/дм ³	рН _{експерим.}	рН _{розрахунк.}	Абсолютне відхилення	Відносне відхилення, %
1989	0,215	3,184	7,54	7,53	0,01	0,12
1990	0,239	2,88	7,41	7,44	-0,03	0,40
1991	0,226	3,091	7,25	7,50	-0,25	3,39
1992	0,242	3,99	7,40	7,57	-0,17	2,36
1993	0,185	3,569	7,68	7,65	0,03	0,43
1994	0,065	3,199	7,56	8,05	-0,49	6,54
1995	0,105	3,26	7,95	7,85	0,10	1,20
1996	0,192	2,935	8,20	7,55	0,65	7,97
1997	0,172	2,997	7,57	7,60	-0,03	0,43
1998	0,109	2,906	7,57	7,79	-0,22	2,90
1999	0,111	2,899	8,21	7,78	0,43	5,22
2000	0,217	3,022	8,11	7,51	0,60	7,43
2001	0,193	2,985	8,39	7,55	0,84	9,96

У цілому експериментальні дані характеризуються дещо нижчими величинами порівняно з розрахунковими. Тільки за умови перевищення середньорічними значеннями рН 8 одиниць, (1996р., 1999-2001рр.)

відхилення було додатним і становило 5-10%. Отримані результати свідчать про значне відхилення від рівноважного стану.

Попередні дослідження свідчать, що рН води дніпровських водосховищ залежить від низки чинників, серед яких виділяють: абсорбційну рівновагу $CO_2_{атм} / CO_2_{води}$, хімічні процеси трансформації вугільної кислоти, фотосинтетичні процеси та гідрохімічні особливості приток.

Водосховища дніпровського каскаду мають досить велику площу мілководь, вода яких у літній період значно прогрівається. Розчинність газів, як відомо, є величиною термодинамічною і значно зменшується з підвищенням температури води. Як результат абсорбційна рівновага $CO_{2атм} / CO_{2води}$ зрушується в бік виділення вуглекислого газу з фази розчину і зниження концентрацій $CO_{2розч}$.

Вплив гідробіологічних процесів проявляється у підвищенні рН води під час сезону активної вегетації планктонних організмів у зв'язку зі споживанням $CO_{2розч}$. При фотосинтезі водних рослин відбувається асиміляція двоокису вуглецю та гідрокарбонатних іонів. При інтенсивному протіканні цього процесу дефіцит CO_2 починає відновлюватися з іонів HCO_3^- , утворюючи карбонатні іони: $2HCO_3^- = CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$. Встановлено зв'язок між величиною рН води та концентрацією *хлорофілу А* у воді Київського, Кременчуцького та Каховського водосховищ [4].

З огляду на значне "цвітіння" дніпровських водосховищ динаміка змін водневого показника в їх водах, найвірогідніше, зумовлена розвитком гідробіонтів, особливо фітопланктону.

Вплив гідрологічних факторів виражається в надходженні високогуміфікованих вод основного притоку Дніпра – р.Прип'яті. Характерною особливістю басейну Прип'яті є висока заболоченість (20-30%), значний розвиток торфово-болотних ґрунтів. Нашими дослідженнями показано, що басейн Прип'яті служить основним джерелом надходження до каскаду дніпровських водосховищ органічних речовин гумусової природи, які мають властивості слабких кислот [6, 7]. Накопичення великої кількості прип'ятських вод у верхніх водосховищах призводить до зниження рН води. З іншого боку, гуміфіковані води мають високу кольоровість, що, у свою чергу, перешкоджає розвитку фітопланктону і також сприяє утриманню карбонатної рівноваги в області більш низьких величин рН. Аналізуючи сумісний хід кривих рН води та

вмісту гумусових речовин у Канівському водосховищі, можна зазначити, що зниження рН води у період 1997-1998 рр. збігається з різким підвищенням надходження гумусових речовин.

За формулою (2) дослідили взаємозв'язки компонентів карбонатної рівноваги, за яких величина рН повинна бути прямо пропорційна вмісту гідрокарбонатних іонів і обернено пропорційна концентрації вуглекислого газу. Проте отримані результати свідчать про наявність між CO_2 і рН прямого статистично значимого зв'язку, тіснота якого характеризувалася величиною $r=0,28$ ($n=103$, $0,02 > r > 0,48$ за умови вірогідності 99%). Між вмістом гідрокарбонатних іонів і рН надійного зв'язку не виявлено.

З огляду на отримані результати доцільно проаналізувати умови формування стоку окремих компонентів карбонатно-кальцієвої системи. Недостатня тіснота та характер кореляційних зв'язків компонентів досліджуваної системи у випадку Канівського водосховища може пояснюватися тим, що верхні водосховища Дніпра є приймальниками високогуміфікованих вод Прип'яті, кількість яких у 1997-1999 рр. значно зросла. Як відомо, гумусові речовини мають слабо кислотні властивості і впливають на рН води. Саме в роки різкого зростання стоку гумусових речовин у воді дніпровських водосховищ спостерігалось зменшення водневого показника. З іншого боку, у цей же час значно зросла кількість органічних речовин, окиснення яких призводить до збільшення вмісту вуглекислого газу. Разом з гумусовими речовинами у систему дніпровського каскаду також надходить велика кількість заліза та інших важких металів, які виступають каталізаторами окиснювальних процесів.

Відповідно до формули (2) були теоретично розраховано можливі коливання рН води Канівського водосховища залежно від зміни концентрацій CO_2 . Вміст та коефіцієнт активності гідрокарбонатних іонів були визначені як середні величини за досліджуваний період і становили відповідно $3,147 \text{ ммоль/дм}^3$ та $0,921$. Отримані результати, представлені на рис. 9, вказують на те, що зберігається теоретично визначена залежність. При зростанні концентрацій вуглекислого газу з 3 до 20 мг/дм^3 величина рН води може змінитися від 8,03 до 7,2 одиниць.

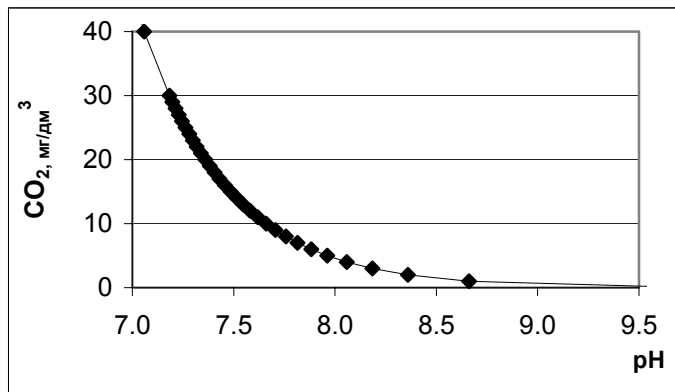


Рис. 9. Залежність величини рН води від концентрації CO₂ у воді Канівського водосховища, вище м.Києва

Висновки

Теоретично обґрунтовано, що при концентраціях CO₂, характерних для поверхневих вод, не можуть відбуватися різкі коливання величини рН вод. Такі зміни спостерігаються у вузькому діапазоні концентрацій вуглекислого газу – 0-10 мол% та 90-100 мол%.

Величина рН води у всіх трьох досліджених водних об'єктах – Дунаї, Західному Бугу, Канівському водосховищі – відмінна від рівноважної.

Найбільш близькою до рівноваги була екосистема Дунаю. Результати термодинамічного моделювання показали, що коливання вмісту CO₂ у межах 1-6 мг/дм³, які спостерігалися у воді Дунаю, призводять до зміни рН у межах 0,7 одиниць. Динаміка зміни рН води Дунаю у значній мірі визначається природними процесами. Найбільш вірогідною причиною збільшення рН води Дунаю протягом досліджуваного періоду є зменшення органічного забруднення води і інтенсифікація гідробіологічних процесів.

Стан вод Західного Бугу найбільш відхилений від рівноважного. Розрахунки показали, що при коливанні вмісту CO₂ в межах 5,6-19,0 мг/дм³ зміни рН води будуть відбуватися в діапазоні 7,90-8,38 одиниць. Значного підвищення рН води можна чекати за умови зниження концентрації CO₂ нижче 5 мг/дм³. Зміни рН води Західного Бугу у створі м.Буськ значною мірою залежать від припливу р.Полтви, яка містить велику кількість стічних вод м.Львова.

У воді Канівського водосховища дані натурних спостережень у більшості випадків занижені порівняно із розрахунковими. Теоретично розраховані межі коливання рН води становили 8,03-7,2 одиниць за умови зміни вмісту вуглекислого газу від 3 до 20 мг/дм³. Істотний вплив на

формування величини водневого показника справляють води р.Прип'ять. Вони містять значну кількість гумусових речовин і сприяють зниженню рН води.

* *

Произведен анализ условий формирования величины рН воды на основании термодинамического моделирования равновесных составляющих карбонатной системы в воде рек Дунай, Западный Буг и Каневского водохранилища.

* *

1. Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. - М.: Финансы и статистика, 1985. - 487 с.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеиздат, 1970. - 413 с.
3. Дривер Д. Геохимия природных вод. - М.: Мир, 1985. - 439 с.
4. Курейшевич А.В., Сиренко Л.А. Влияние фитопланктона на формирование величины рН воды (на примере днепровских водохранилищ) // Гидробиологический журнал. - 1994. - Т.30, №2.- С.7-21.
5. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Крайнов С.Р. , Ю.В. Шваров, Д.В. Гричук и др. - М.: Недра, 1988.- 254 с.
6. Осадчая Н.Н., Осадчий В.И. Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ//Труды УкрНИГМИ.- 1999. - Вып. 247. - С.189-201
7. Осадчая Н.Н., Осадчий В.И. К вопросу о загрязнении вод днепровского каскада органическими веществами // Вопросы химии и химической технологии. - 2002, №5. - Специальный выпуск. - С.250-254.
8. Подземный сток на территории СССР / Под ред. Куделина Б.И. - М.: изд. МГУ, 1966 . - 303 с.
9. Федорова Т.К. Физико-химические процессы в подземных водах. - М.: Недра, 1985. - 182 с.
10. Buch K. Das Kohlensaure Gleichgewichtssystem im Meerwasser. Havsforskn. Inst. Helsingfors. - 1951, -N151. - 18 p.