

Лекція 3

Тема. Визначення основних показників якості природних вод.

Мета. Ознайомитися з мікро-та мікроелементним складом природних вод та методиками проведення аналізів. Порівняти вимоги до якості питної води в Україні і світі.

План

1. Макрокомпонентний склад природних вод.
2. Мікрокомпонентний склад природних вод.
3. Методики визначення основних показників якості води.
4. Систематизація та узагальнення результатів аналізу води.

1. Макрокомпонентний склад підземних вод

В природних умовах вода не зустрічається в хімічно чистому вигляді. В ній завжди присутня деяка кількість речовин, з якими вона стикається в процесі кругообігу. Тому природна вода, а тим більше підземна вода, завжди є розчином дуже складного вмісту. Під хімічним складом води розуміють весь комплекс газів, йонів, колоїдів мінерального та органічного походження, який в ній знаходиться в природних умовах. У підземних водах розчинена значна кількість різних речовин. У ній знайдені більше ніж 70 % хімічних елементів із 118, які відомі на Землі. Більша їх частина присутня в такій незначній кількості, що не впливає на властивості води.

Хімічний склад води з деякою умовністю можна поділити на 7 груп: макрокомпоненти (головні компоненти), другорядні компоненти, мікрокомпоненти, радіоактивні елементи, органічні речовини та мікроорганізми, розчинені у воді гази, колоїди та механічні суміші.

Сума всіх виявлених у воді хімічних елементів та сполук при хімічному аналізі визначає її мінералізацію. Макрокомпоненти або головні компоненти хімічного складу води представлені аніонами та катіонами, які складають розчинні сполуки. Вони завжди присутні у воді і є основною частиною мінерального складу води: у прісній воді їх – 90-95 %, у високомінералізованій – більше 99 %. Макрокомпоненти визначають тип хімічного складу води і найголовніші її властивості. Представлені вони вісьмома йонами, з яких чотири – позитивно заряджені (катіони) – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ і чотири негативно заряджені (аніони) – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

До другорядних компонентів відносяться ті, які характеризуються або високим кларком і низькою розчинністю, або низьким кларком і доброю розчинністю солей. На відміну від головних компонентів, вони присутні в природних водах у підпорядкованій кількості. До другорядних прийнято відносити: азотні сполуки (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), двоокис кремнію (SiO_2), залізо

(Fe), алюміній (Al). Вони майже завжди присутні у воді, але вміст їх невеликий, бо одна з визначальних їх ознак пригнічена.

2. Мікрокомпонентний склад підземних вод

Під мікрокомпонентами розуміють хімічні елементи і сполуки, вміст яких у підземних водах не перевищує 10 мг/дм^3 (іноді їх вміст досягає 100 мг/дм^3). Звісно вказані кількісні межі є умовними, оскільки в природних умовах іноді зустрічаються води, вміст мікрокомпонентів у яких перевищує в сотні разів ці межі. Так, в деяких високомінералізованих розсолах концентрація бромиду може досягати 10 г/дм^3 .

До мікрокомпонентів відносять такі елементи: **J, Br, Li, B, F, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Mo, Ba** тощо, та такі рідкісні як: **Rb, Au, Hg**. Мікрокомпоненти не визначають хімічний тип поверхневих чи підземних вод, але надають їм деякі специфічні властивості. Відмінною ознакою радіоактивних елементів є нестійкість їх ядер, у результаті чого відбувається їх постійний розпад з утворенням інших елементів, а також виділення радіоактивного випромінювання.

Серед природних ізотопів виділяють первинні та вторинні. Перші знаходяться в первісних породах Землі і характеризуються тривалим періодом напіврозпаду ($\text{K}40$, $\text{Rb}27$, $\text{Th}232$, $\text{U}235$, $\text{U}238$), до вторинних відносяться $\text{Ra}226$, $\text{Ra}228$, $\text{Rn}222$.

У підземних водах з органічних речовин найчастіше зустрічаються гумінові кислоти, бітуми, феноли, жирні кислоти, нафтенати та ін. Джерелами надходження органічних речовин у підземні води є атмосферні і поверхневі води, ґрунти, поклади нафти, вугілля, торфу тощо. Загальна кількість органічних речовин у воді визначається за значеннями окислювальності (кількості кисню чи марганцевокислого калію (KMnO_4), яка витрачається на окиснення органічної речовини). При цьому вважається, що 1 мг кисню чи 4 мг KMnO_4 відповідають 21 мг органічної речовини. Органічні речовини у воді на невеликій глибині як правило представлені складними гуміновими сполуками у вигляді колоїдних розчинів і надають воді жовтуватого кольору.

З газів, які присутні в підземних водах, найбільш поширені: кисень (O_2), вуглекислий газ (CO_2), сірководень (H_2S), метан (CH_4), азот (N_2) тощо. Газу у воді знаходяться в розчиненому стані. При зменшенні тиску вони переходять у вільний стан і виділяються з води. Колоїди та механічні домішки у підземних водах зустрічаються дуже рідко. Розміри їх часток у десятки разів перевищують розміри часток істинних розчинів.

У підземних водах зустрічаються переважно колоїди алюмінію, заліза, кремнезему. У колоїдних частках SiO_2 нараховується, наприклад, декілька сотень молекул. Колоїди мають велику питому внутрішню поверхню часток і електричний заряд, що сприяє активній сорбції інших часток. Заряди часток одного і того ж колоїду однакові, тому вони можуть тривалий час знаходитися в розчині, не злипаючись, доки зовнішній вплив не зніме заряду.

3. Методики проведення хімічних аналізів води.

Хімічні дослідження води проводяться для визначення хімічних властивостей та хімічного складу поверхневих, підземних та будь яких інших вод. Для визначення певного компоненту існують різні методи та методики проведення хімічного аналізу. Серед методів є титрування, спектрофотометричний, турбодиметричний, потенціометричний, рефрактометричний та інші.

У практиці гідрогеологічних робіт хімічні аналізи проводяться для вирішення наступних основних завдань:

- 1) вивчення закономірностей розповсюдження і формування підземних вод різного складу;
- 2) оцінка хімічного складу та фізичних властивостей підземних вод для питного, технічного, сільськогосподарського, лікувального та інших призначень;
- 3) використання хімічного складу підземних вод як пошукового критерію на родовищах корисних копалин;
- 4) оцінка підземних вод як хімічної сировини для видобутку корисних хімічних компонентів (йод, бром, бор тощо).

Хімічні аналізи поверхневих і підземних вод класифікують на наступні типи:

польові, скорочені, повні та спеціальні.

Польовий хімічний аналіз виконується в польових умовах за допомогою похідної лабораторії, при цьому визначають органолептичні властивості, рН, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , CO_2 , H_2S , O_2 , розрахунком знаходять Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , тимчасову твердість, суму мінеральних речовин. Польові аналізи проводяться зазвичай у великій кількості з метою отримання попередньої характеристики складу підземних вод району, що вивчається.

Скорочений хімічний аналіз виконується в стаціонарних умовах і визначає: рН, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , H_2S , CO_2 , H_2SiO_3 , окиснювальність, обчислюванням визначають $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, твердість загальну, тимчасову. Скорочений аналіз проводиться в стаціонарних лабораторіях із застосуванням більш точних методів. Виконуються вони при масових визначеннях в періоди пошуків підземних вод для отримання попередньої порівнювальної характеристики декількох водоносних горизонтів, моніторингу поверхневих вод

Повний хімічний аналіз включає визначення органолептичних властивостей, рН, Eh, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , CO_2 , H_2S , H_2SO_3 , окиснювальність, загальну і тимчасову твердість, CO_2 агресивну.

Повні аналізи проводяться в стаціонарних лабораторіях при детальному вивченні водоносних горизонтів чи поверхневих вод.

Спеціальний хімічний аналіз проводиться при необхідності визначення мікрокомпонентів або інших речовин, які не встановлюються при повному аналізі. Такі аналізи проводяться за особливим завданням у відповідності до цільового призначення досліджень.

3.1. Основні компоненти, що визначаються при аналізі води

Аніони.

Хлоридний іон (Cl^-) – звичайний складовий компонент мінерального залишку води. Він легко переноситься водою і зустрічається в підземних водах будь-якої мінералізації від прісних до розсолів. Відносний вміст іона хлору у воді збільшується з ростом її мінералізації. Приблизно після мінералізації 5 г/дм^3 іон Cl^- стає першим переважаючим аніоном у воді і зберігається таким аж до розсолів. Вміст його у воді змінюється в широких межах – від одиниць до сотень г/дм^3 . Визначається титриметричним методом.

Сульфатні іони (SO_4^{2-}) розповсюджені в підземних водах значно менше, ніж хлор-йони. Вони є характерними для водоносних горизонтів, які залягають близько до поверхні землі. Приблизно до мінералізації $3 - 4 \text{ г/дм}^3$ відносна частка SO_4^{2-} в розчині підвищується. Після чітко вираженого максимуму, коли сульфат-іон переважає у воді, його роль зменшується. Кількість сульфат-йона у воді коливається від одиниць до десятків г/дм^3 . Високі концентрації сульфат йона характерні для підземних вод на ділянках сульфідних родовищ і в приповерхневих водах. Зустрічаються зовсім безсульфатні води. Вони характеризуються високою мінералізацією і розповсюджені переважно в районах нафтових родовищ.

Визначається турбодиметричним або калориметричним методами.

Гідрокарбонатні (HCO_3^-) і *карбонатні* (CO_3^{2-}) йони є похідними карбонатної кислоти і перебувають з нею в рівноважному співвідношенні:



Зміна одного із членів цієї рівноваги тягне за собою зміну іншого, утворюючи карбонатну систему хімічної рівноваги. Йон HCO_3^- зустрічається у всіх природних водах, окрім кислих. Йони HCO_3^- та CO_3^{2-} переважають у водах із низькою мінералізацією. Прісні води – найчастіше гідрокарбонатні. Максимум ролі цих йонів, коли вони є першими переважаючими аніонами, настає при мінералізації води $0,5 \text{ г/дм}^3$. Потім відносна роль їх у розчині різко падає. Вміст HCO_3^- у воді звичайно не перевищує десятків мг/дм^3 і лише в особливих випадках у поверхневих водах може досягати 10 г/дм^3 .

Визначається титриметричним методом:

Катіони.

Йони натрію (Na^+) – за розповсюдженням у воді серед катіонів знаходяться на першому місці. Подібно хлор-йону, відносний вміст Na^+ зростає з підвищенням мінералізації води. Першим переважаючим катіоном він стає при мінералізації біля 1 г/дм^3 і залишається таким аж до розсолів. Лише в дуже

концентрованих розчинах відносна роль Na^+ зменшується. Визначається методом фотокалориметрування, або розрахунковим.

Йони калію (K^+) розповсюджені так само широко, як і Na^+ . Солі калію (KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3 тощо) мають дуже високу розчинність, але, на відміну від іона натрію, відносна роль K^+ у воді знижується із зростанням її мінералізації. Найбільш різко це відбувається в інтервалі до 3 г/дм^3 . Кількість K^+ у воді зазвичай не перевищує $4-5 \text{ г/дм}^3$ і складає $4-10\%$ від вмісту натрію. Визначається або окремо, або разом з натрієм.

Способи визначення титрування, або розрахунковий.

Йони кальцію (Ca^{2+}) мігрують у природних водах подібно йону HCO_3^- . Відносна роль йона Ca^{2+} серед інших катіонів максимальна при мінералізації води біля $0,5 \text{ г/дм}^3$. З наступним зростанням мінералізації його значення падає. Визначається титриметричним методом. Тирують в слаболужному середовищі трилоном Б, за присутності індикатора еріхрому чорного.

Йони магнію (Mg^{2+}) розповсюджені в земній корі подібно до іону кальцію. Розчинність його солей вища, ніж у Ca^{2+} , але в хімічному складі природних вод іон Mg^{2+} відіграє підпорядковану роль. Йони магнію присутні майже у всіх природних водах, але ніколи не домінують. Визначається спільно з кальцієм (загальна твердість).

До загальних фізико-хімічних показників якості води відносяться:

- водневий показник рН;
- загальна мінералізація;
- твердість води:
- окиснюваність;
- кислотність;
- лужність;
- температурний показник;
- електрична провідність.

Крім того воду аналізують за таким показником, як хімічне споживання кисню (ХСК) та біохімічне споживання кисню (БСК)

• Хімічне споживання кисню (ХСК) визначається як кількість кисню, яка необхідна для хімічного окиснення в одиниці об'єму води органічних і мінеральних речовин. У природних водах ХСК обумовлено наявністю гумінових речовин, сірководню, сульфідів, заліза (II). ХСК річних вод коливається в широких межах від 1 до 60 мг/л O_2 . Різке зростання ХСК води свідчить про забруднення джерела і вимагає застосування відповідних заходів для її очистки. Раптове збільшення ХСК води, як правило, є наслідком забруднення її побутовими стоками. Тому величина ХСК є важливою гігієнічною характеристикою води.

Хімічне споживання кисню виражається кількістю кисню, витраченою на окиснення забруднювальних хімічних речовин, що містяться в одиниці об'єму води, за певний час (5 – діб – ХСК_5 , 10 діб – ХСК_{10}).

- Біохімічне споживання кисню (БСК₅) - це кількість кисню в міліграмах, потрібна для окиснення органічних речовин, що містяться в 1 л води, аеробними бактеріями до CO₂ і H₂O впродовж 5 діб без доступу повітря і світла.

В практиці БСК визначають на протязі 5 діб – БСК₅. Чим більше у воді органіки, тим вища окисненість і більше БСК. Природні води звичайно мають БСК₅ на рівні 0,5-2 мг/л. БСК₂₀ звичайно трактують як повне БСК, ознакою якого є початок процесів нітрифікації в пробі води. БСК також відносяться до загальних показників якості води. За високого вмісту органічних речовин у воді швидко розмножуються аеробні бактерії, для життєдіяльності яких необхідний кисень. Це може зумовити зниження вмісту розчиненого кисню, створити гіпоксичні умови і загибель окремих видів гідробіонтів. БСК₅ не включає витрат на нітрифікацію.

Загальна таблиця норм			
№	Гідрохімічний показник	мг/дм ³	
		Для водойм рибогосподарського призначення* (ГДК ОБРВ)	Для водойм господарсько-питного використання** (ГДК СанПіН)
1	Водневий показник, рН	6,5-9,5	6,5-9,5
2	Запах, бали	1	1
3	Завислі речовини, мг/дм ³	< 0,75	< 15
4	Прозорість, см	20	20
5	Твердість, мг-екв/дм ³	1,5-7,0	1,5-7,0
6	Лужність, мг-екв/дм ³	0,5-6,5	0,5-6,5
7	Йони кальцію, мг/дм ³	180	100-180
8	Хлорид- йони, мг/дм ³	300	250
9	Сульфат- йони, мг/дм ³	100	250

4. Систематизація та обробка результатів хімічного аналізу води.

Систематизації результатів хімічного аналізу води частіше проводиться з використанням графічних способів. Це може дати наочне уявлення про гідрохімічний тип води, а в інколи і про походження підземних вод та умови їх формування.

Одним із найпростіших є *графік-прямокутник*. Він має вигляд горизонтальних прямокутних смуг, на яких у масштабі в процент-еквівалентній формі відкладається вміст катіонів – у верхній смугі, аніонів – у нижній смугі, гіпотетичних солей – у середній. Графічно відображати одиничні аналізи (особливо на картах, розрізах) можна за допомогою *кола-діаграми*. Діаметр кола

в масштабі відповідає величині мінералізації води. Горизонтальною лінією коло поділяється на дві частини. У верхній частині по секторах відкладаються у масштабі катіони зліва направо у порядку Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ; у нижньому – також зліва направо, аніони: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Циклограму зображують також у вигляді двох кіл, один в одному. У зовнішньому колі від горизонтальної лінії вправо відкладають катіони, у внутрішньому – аніони. Для систематизації великої кількості аналізів використовується *графік-квадрат* М.І.Толстіхіна. Кожна сторона квадрата поділяється на 100 частин. Усі іони відкладаються в процент-еквівалентах. Хімічний аналіз води зображується на графіку точкою з координатами, які відповідають вмісту аніонів ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) та катіонів ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$). Для знаходження місця води в тій чи іншій частині квадрату кожному з 100 малих квадратиків присвоєно порядковий номер.

На практиці хімічний склад підземних вод часто виражається *формулою М.Г. Курлова*. Ця формула - дріб, у чисельнику якого показаний вміст у процент-еквівалентах аніонів, а в знаменнику – катіонів у порядку зменшення їх кількості, вміст менший 10 %-екв не позначається. Ліворуч від дробу в грамах на 1 дм^3 позначаються:

1) вміст деяких елементів та газів (г/дм^3), кількість яких перевищує допустиму норму (Fe , J , CO_2 тощо);

2) загальна мінералізація (г/дм^3). У правій частині формули мають бути вказані значення рН, температура води в $^{\circ}\text{C}$.

Наприклад:

$$\text{Fe}0,02 \text{ CO}_2 0,2 \text{ M}5,0 \frac{\text{Cl}^- 40 \text{ HCO}_3^- 36 \text{ SO}_4^{2-} 22}{\text{Na}^+ 62 \text{ Ca}^{2+} 30} \text{ рН}6,9 \text{ Т}100\text{C}$$

В найменуванні складу води за М.Г. Курловим включаються аніони та катіони, вміст яких перевищує 25 %-екв. Причому, спочатку називаються аніони, потім - катіони у порядку зменшення. В наведеному прикладі найменування складу води буде: залізна, вуглекисла, хлоридно-гідрокарбонатна натрієво-кальцієва. Наразі в формулі показують всі аніони та катіони, вміст яких перевищує 1 %-екв. Це дає можливість більш чітко представити умови формування хімічного складу підземних вод. За пропозицією А.М. Овчинникова та інших вчених назву хімічного складу води необхідно проводити, ставлячи першими аніони та катіони, що знаходяться в *підпорядкованій кількості* і вміст яких – більше 25 %-екв. Тобто назва води з наведеного приклада буде: залізна, вуглекисла, гідрокарбонатно-хлоридна кальцієво-натрієва.

Література

1. Закон України про охорону навколишнього середовища. – К.: Мінекобезпеки, 2018.
2. Національна стратегія наближення (апроксимації) законодавства України до права ЄС у сфері охорони довкілля. – К.: «Додаткова підтримка Міністерства екології та природних ресурсів України у впровадженні Секторальної бюджетної підтримки». – 112 с.
3. Аналіз води: навчально-методичний посібник / Хацевич О.М., Федорченко С.В. / Факультет природничих наук; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. - Івано-Франківськ: ПП Голіней, 2019. -110 с.
4. Моніторинг довкілля: підручник /[Боголюбов В.М., Клименко М.О., Мокін В.Б. та ін.]; під ред. В. М. Боголюбова. [2-е вид., перероб. і доп.]. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 232 с.
5. Ломницька Я.Ф., Василечко В.О., Чихрій С.І. Склад та хімічний контроль об’єктів довкілля: Навч. посібник. Ломницька Я.Ф., Василечко В.О., Чихрій С.І. – Львів: “Новий Світ-2000”, 2013. – 589 с.
6. Мандрик Б.М., Чомко Д.Ф., Чомко Ф.В. Гідрогеологія. – Київ.: ВПЦ Київський університет. 2005.