

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Г. В. Федорова

# ГІДРОХІМІЯ І МЕТОДИ ГІДРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Конспект лекцій



Дніпропетровськ  
“Економіка” - 2006

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Г.В. Федорова**

**ГІДРОХІМІЯ І**  
**МЕТОДИ ГІДРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Конспект лекцій

**ДНІПРОПЕТРОВЬСК**  
**«ЕКОНОМІКА» - 2006**

**ББК 26.22**  
**Ф 33**  
**УДК 556.114**

*Друкується за рішенням Вченої ради Одеського державного екологічного університету  
(протокол № 7 від 29. 09. 2005 р.)*

**Федорова Г.В.**

Ф 33 Гідрохімія і методи гідрохімічних досліджень: Конспект лекцій. – Дніпропетровськ: «Економіка», 2006. – 80 с.

В конспекті лекцій викладено теоретичні основи гідрохімії, систематизовані дані про склад і умови формування різних компонентів гідросфери, наукові досягнення у розробці методів дослідження природних вод і їх забруднювачів, загальні прийоми прикладних методик для визначення стану води при сучасних екологічних умовах.

Конспект лекцій використовується для денної та заочної форми навчання студентів гідрометеорологічного і екологічного факультету.

© Одеський державний  
екологічний університет, 2006

## ВСТУП

**Гідрохімія** – це природознавча наука, яка вивчає хімічний склад і сучасний стан природних вод, їх зміни під впливом як природних (фізичних, хімічних і біологічних), так і антропогенних чинників і процесів.

### **Задачі науки:**

- ❖ традиційна задача – встановлення еволюції хімічного складу природних вод і їх систематичне дослідження;
- ❖ регулярні спостереження за гідрохімічним режимом поверхневих, мінеральних і підземних вод, атмосферних опадів;
- ❖ вивчення особливостей формування гідрохімічних режимів та їх змін при зарегулюванні стоку;
- ❖ розробка нових аналітичних методів аналізу вод, їх мікроелементного складу і встановлення специфічних антропогенних забруднень;
- ❖ прогнозування змін гідрохімічного режиму, міграції і її форм для різноманітних хімічних елементів.

**Історія становлення науки.** Вода і її властивості привертали увагу та інтерес природознавців і філософів Стародавнього Риму, особливо в зв'язку з використанням термальних вод, та Стародавньої Греції. Фалес Мілетський (624-543 р.р. до н. е.) першопричиною усіх речей визнавав воду. Платон (427-347р.р. до н.е.) розглядав воду як одну з 4-х базових стихій (вогонь, вода, повітря, земля), а його учень Аристотель (384-322 р.р. до н.е.) визнавав воду складною частиною металів і мінералів. Перші свідчення про Чорне море, річки Дніпр (Борисфен), Дністер, Дон та їх природні умови описані Геродотом (480-425 до н. е.). Вода була предметом вивчення і обговорення в трактатах Ібн-Сіні (980-1037 р.р.) в Стародавньому Ірані.

З середніх сторіч відомий трактат німецького ученого Г. Агріколи (1494-1555 р.р.) про підземні води «Про природу того, що витікає із землі». Вперше воду хімічним шляхом отримав англійський хімік Г. Кавендиш (1731-1810 р.р.). Склад води встановив французький хімік А.Л. Лавуазьє (1743- 1794 р.р.). Зв'язок складу води з природним середовищем був помічений величезним російським природознавцем М.В.Ломоносовим (1711-1765 р.р.).

З дослідженнями Е. Маріотта, Е. Галлея, Р. Бойля пов'язане становлення правильного розуміння закономірностей кругообігу води у природі. Р. Бойль упровадив кількісні методи визначення розчинних у воді газів, сольності води, встановив різницю у хімічному складі морської води і вод мінеральних джерел, зв'язав ці дослідження з їх різним походженням.

В дослідженні водних розчинів і створюванні відомих гідратних й сольватних теорій відіграли важливу роль учені російської хімічної школи

XIX ст. Д.І. Менделєєв (1834-1907 р.р.), О.М. Бутлеров (1828-1886 р.р.), М.С. Курнаков (1860-1941 р.р.).

Самостійним научним напрямком гідрохімія становиться на початку XX ст., а у 20-і роки її признають самостійною наукою, утворюючи у 1921 р. в м. Новочеркаськ першій у світі Гідрохімічний інститут, який був очолюваний професором П.О. Кашинським.

Особливу увагу гідрохімічним дослідженням приділяв академік В.І. Вернадський (1863-1945 р.р.), який розглядав воду як природний мінерал, визначив її мінералогію і показав, що природні води нерозривно пов'язані з твердою речовиною земної кори, її газовим режимом і живими організмами. В цьому аспекті особливу значність має фундаментальна праця “Історія природних вод”, а також перша класифікація природних вод В.І. Вернадського.

Велика заслуга в дослідженні походження і історії органічного світу природних вод, їх терміці, хімізму, льодового режиму належить Г.Ю. Верещагину (1889-1944 р.р.). Необхідно помітити заслуги при становленні і розвитку гідрохімії таких учених як О.І. Воейков (1842-1916 р.р.), О.П. Виноградов ( 1895-1975 р.р.), М.Г. Валяшко (р.р.), О.М. Щукарєв (1864-1936 р.р.), А.М. Овчинников (1904-1969 р.р.)

Перші навчальні посібники “Загальна гідрохімія”(1948 р.) та “Основи гідрохімії” (1953, 1970) були створені відомим вітчизняним спеціалістом-гідрохіміком О.О. Алекініним (1908 р.), вони не загубили свого значення і сьогодні. Останніми виданнями є “Гідрохімія” А.М. Никанорова і “Загальна гідрохімія” В.І. Пелешенко і В.К. Хільчевського.

Сучасні дослідження і останні новини в області гідрохімії друкуються в журналі “Гідрохімічні матеріали”, який видається в Ростові-на-Дону з 1978 р. і є єдиним у світі гідрохімічним виданням.

**Сучасний стан гідрохімії в Україні.** Гідрохімічні дослідження в нашій країні базуються на постійних спостереженнях хімічного складу поверхневих вод і рівня забруднюючих речовин, вивчення гідробіологічних процесів у водних об'єктах, визначення хімічного складу нових джерел в т.ч. мінеральних, а також систематичних досліджень і спостережень за гідрохімічним режимом крупних річок і їх притоків, вод солоних озер і лиманів, водосховищ, зрошувальних систем, атмосферних опадів, Чорного та Азовського морів. Комплексні гідрохімічні програми спрямовані на рішення сучасних проблем питної води та забруднення гідросфери: розробку технологій очищення води, вивчення природного водного гумусу, упровадження нових методів аналізу, вивчення гідрохімічного режиму і санітарного стану водойм.

Зараз поширюється гідроекологічна тематика сучасних досліджень води, проводиться гідрохімічне районування і картографування території України, впроваджуються ймовірно-статистичні методи для обробки

гідрохімічної інформації і новітні методи прогнозування змін гідрохімічного режиму водних об'єктів. Особливо важливим є значне розширення досліджень радіоактивності природних вод, радіозабруднення яких зумовлені Чорнобильською екокатастрофою 1986 р.

**Зв'язок гідрохімії з іншими науками.** Суміжні з гідрохімією науки, які вивчають природні води:

- ❖ гідрологія, оскільки на її методах і висновках вивчається хімічний склад природних вод;
- ❖ гідрогеологія, оскільки ця наука також досліджує підземні води;
- ❖ океанологія – наука, яка пов'язана з дослідженнями морів і океанів;
- ❖ геохімія, яка вивчає міграцію хімічних елементів і в гідросфері;
- ❖ аналітична хімія, методи аналізу якої є основними для встановлення складу вод і розробки специфічних методик для визначення мікроелементів і забруднювачів різної природи;
- ❖ гідробіологія – наука, яка тісно пов'язана з органічним життям у водоймищах, а методи вивчення живої речовини є спільними для обох наук;
- ❖ гідроекологія – вчення про взаємозв'язки між гідрохімічними, гідрологічними і гідробіологічними процесами у водах, склад і властивості яких сформовані природними і антропогенними факторами и впливають на життєдіяльність гідробіонтів.

Сучасна гідрохімія також пов'язана з точними і технічними науками, які використовуює для обробки багаточисельних даних, наприклад з математикою, кібернетикою, автоматикою.

**Значення гідрохімії** вже в пізнання одної з таємниць природи, її неоцінного скарбу і джерела життя – води, генезиса її різних типів, складу і утягнення в постійний кругообіг. Знання хімії води має практичну значущість для народного господарства при використанні води для різних потреб водопостачання (питного, транспортного, побутового, поливного, курортологічного, технічного); при будівництві об'єктів цивільного призначення, гідротехнічних та промислових споруд; для вивчення і прогнозування процесів корозії і зсувів. Зараз важливість гідрохімічних досліджень пов'язана, з одного боку, з необміркованою меліоративною політикою, а, з другого боку, зі збільшенням забруднення води фенолвмісною органікою, нітратним, біогенним і пестицидним накопичуванням, концентруванням у воді побічних продуктів мікробіологічного синтезу і патогенної флори у зв'язку з різким розвитком біотехнологій, а також зі зростанням евтрофікації водойм, їх обміління, знищення фауни щільно до масштабних екологічних катастроф.

**Сучасні уявлення про склад, будову і властивості молекули води.**

Вода має склад, який відповідає формулі  $H_2O$ , де Н – природний ізотоп Гідрогену – Протій з відносною атомною масою – 1. Важка вода  $D_2O$  містить стабільний ізотоп Дейтерій з відносною атомною масою – 2.

Існує ще більш важкий ізотоп тритій – радіоактивний за природою з  $A_r = 3$  к.о.

До складу води також можуть входити різні стабільні ізотопи Оксигену, які відрізняються за атомною масою  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ; це торкається і радіоактивних ізоотопів  $^{14}\text{O}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{19}\text{O}$ . В природі не існує (але не відкрита?) окремо легка і тяжка вода. Результати визначення ізотопного складу природних вод методом прецизійної мас-спектрометрії виявили, що різні по генезису води мають різний ізотопний склад, який залежить від низки факторів і змінюється у широких межах.

Для молекул води характерна  $sp^3$ -гібридизація. Експериментально встановлено, що валентний кут у молекули води Н – О – Н дорівнює  $104.5^\circ$ , подібне до кута тетраедра. Таке відхилення валентного кута від  $90^\circ$  двох  $p$ -орбіталей в методі валентних зв'язків (ВЗ) пояснюється поляризацією зв'язків О – Н, утворенням внутрішніх диполів, які відштовхуються своїми позитивно зарядженими полюсами атомів Гідрогену, збільшуючи валентний кут. Існування в молекулі неподілених електронних пар визначає можливість утворення двох водневих зв'язків. За рахунок водневих атомів й негативно зарядженим атомом сусідньої молекули води також виникають два водневих зв'язка. Таким чином, утримуються 4 водневих зв'язка, які пояснюються дією електростатичних сил між позитивними протонами і негативно зарядженим атомом Оксигену сусідньої молекули води, див. рис. 1:

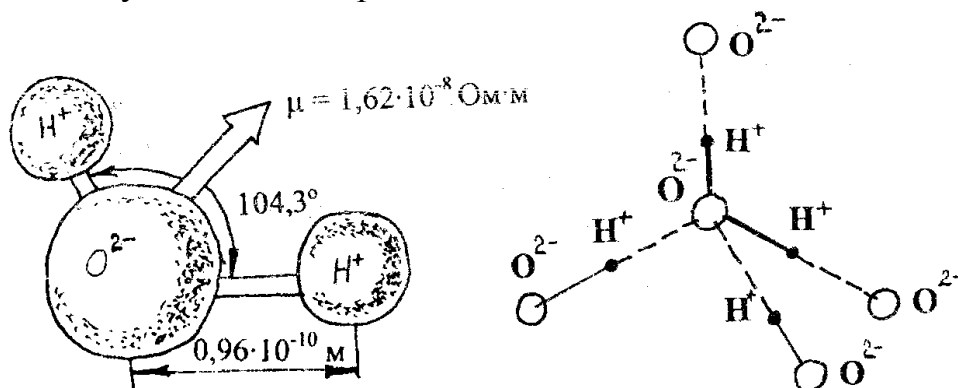


Рис. 1 – Схема просторового розташування а) атомів в молекулі води і б) водневих зв'язків.

Вода – найпридатніша сполука для утворення водневих зв'язків, оскільки атом Оксигену зв'язаний із двома значно меншими атомами Гідрогену, а сила притягання електронів атомом кисню настільки велика, що молекула води сильно поляризується і атом Оксигену притягує протони сусідніх молекул. Енергетично водневий зв'язок значно поступається звичайному ковалентному зв'язку. Однак цієї енергії вистачає для зумовлення асоціатів молекул – об'єднання молекул води у димери і полімерні конгломерати. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено пара-

метри молекули води: довжина зв'язку O – H  $0,96 \cdot 10^{-10}$  м і довжина водневого зв'язку  $1,76 \cdot 10^{-10}$  м. Більша довжина останнього пояснює відносну слабкість водневого зв'язку і схильність як до легкого порушення, так і до відновлення. Наявністю водневих зв'язків в молекулі води і втратами енергії на їх розрив при нагріванні води пояснюється висока температура кипіння і плавлення, а також її рідкий агрегатний стан. Позитивний і негативний полюси в молекулі води створюють навколо її силові поля подібні магнітним і спричиняють утворення диполів, які характерні для усіх полярних молекул. Диполі зображають овалами з протилежними зарядами на кінцях, які при зближенні притягаються один до одного і утворюють агрегати з двох, трьох і більше молекул, рис. 2:

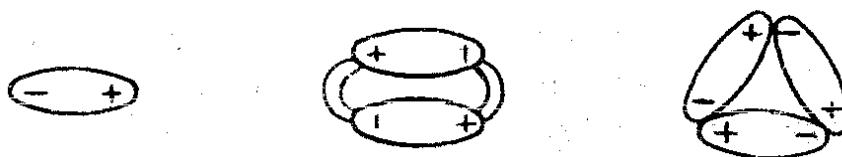


Рис. 2 – Дипольний характер молекул води і утворення ними асоціатів

Мірою полярності молекули є дипольний момент:  $\mu = lq$ ,  
де  $\mu$  – дипольний момент, який вимірюють в дебаях, Д;  
 $l$  – відстань між електричними зарядами;  
 $q$  – абсолютне значення заряду електрона.

Дипольний момент молекули води, обумовлений неподіленою парою електронів і напрямлений від позитивного кінця до негативного, дорівнює 1,844 Д. Наслідком є взаємне притягання полярних молекул і зміцнення зв'язків між ними. Висока полярність водних молекул є причиною:

- ❖ її надзвичайної активності у багатьох хімічних реакціях,
- ❖ її здатності викликати електролітичну дисоціацію розчинних солей, кислот і гідроксидів металів: орієнтаційна поляризація молекул води є причиною порушення молекул електролітів і розтаскування йонів цих речовин за рахунок притягання диполями води, які мають орієнтацію в залежності від заряду йона і створюють “гідратну шубку”;
- ❖ її здатності розчиняти електроліти і полярні органічні речовини в більш кількостях ніж інші розчинники.

**Унікальність води.** Крім того, вода має ряд аномальних властивостей, наведених А.М. Никаноровим: найвищу теплоємність і приховану теплоту плавлення серед рідких і твердих речовин, (окрім  $\text{NH}_3$ ); найвищу приховану теплоту випаровування і діелектричну сталу, а також найвищий поверхневий натяг серед усіх речовин і найвищу теплопровідність з усіх рідин. Для води характерні висока прозорість, найменша леткість серед сполук водню з елементами VI групи і дуже низька величина електролітичної дисоціації ( $10^{-14}$ ). Цікаво помітити, що в'язкість води зменшується з підвищенням тиску, проходить через мінімум і лише потім зростає, як для більшості інших речовин.



## РОЗДІЛ І. ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

### Лекція 1. Умови формування хімічного складу природних вод

**Гідросфера планети.** Очевидність надзвичайної ролі Світового океану в біосфері безперечна. Він займає 70,8% поверхні Земного шару (8% маси земної кори) – подібне невідомо ні за одну планету. Води на Землі в 2,4 рази більше, ніж суші і, на думку деяких учених, справедливо було б назвати нашу планету «Вода», а не «Земля».

До гідросфери нашої планети, крім вод Світового океану (океани, моря, річки, озера, струмки, водоспади, термальні джерела), включаються підземні (грунтові) води, вода опадів (дощ, сніг, град, роса, туман), води гірських льодовиків і льоду Арктики й Антарктики, а також вода атмосфери (газуватий стан) і вода дна водойм (у т. ч. мулів) – поверхонь розділу: «вода - повітря», «грунт - повітря», «дно - вода».

Сучасна складова гідросфери представлена антропогенними джерелами – водами штучних водоймищ; стічними водами промислових, енергетичних, сільськогосподарських підприємств; водою як побічного продукту різних хімічних реакцій, таких типів, як нейтралізація, поліконденсація, етерифікація і т.д., здійснюваних у хімічній промисловості і виробництві полімерів; штучно отриманою водою в наукових цілях і військовій діяльності, у т. ч. опрісненою, переробленою з продуктів метаболізму (космічні станції) і тією, що утворилась в результаті військових випробувань зброї (напр., водневої бомби).

Характеристика гідросфери буде неповною, якщо не врахувати воду як *складову частину усіх живих організмів*, без якої їх існування неможливе. Вода визначає усі процеси у водних об'єктах, продуктивність ґрунту, метеорологічні і кліматичні процеси, життєзабезпечення усієї біосфери завдяки унікальним хімічним і фізичним властивостям.

**Умови формування хімічного складу природних вод.** Існує 2 класифікації факторів, які зумовлюють хімічний склад природних вод. **Класифікація О.О. Алекіна (1970)** поділяє їх на *головні* і *другорядні*; а також на *прямі* і *опосередковані*.

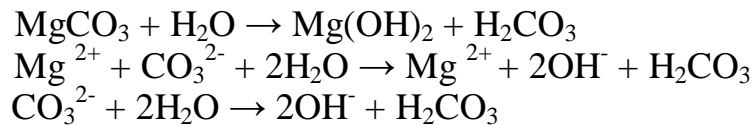
*Головні* фактори сприяють формуванню певного гідрохімічного типу вод і визначають їх склад. *Другорядні* впливають на появу у воді компонентів, які надають воді нові властивості і деякі особливості, однак тип води залишається незмінним. *Прямі* фактори безпосередньо впливають на склад води (ґрунти, гірські породи); *опосередковані* – діють через інші фактори (напр., кислі дощі).

**Класифікацією А.М. Никанорова** фактори поділяються на 5 груп:  
❖ **Фізико-географічні** включають особливості рельєфу і ґрунтового покриву, процеси випаровування і вивітрювання, кліматичні умови. Клімат зумовлює метеорологічні фактори, від яких залежить водний режим по-

верхневих і підземних вод. На склад води впливає температура повітря, сезон, якість і кількість опадів, характерних для даної місцевості. Ґрунти і рельєф при взаємодії з водами збагачують воду йонами, органічними речовинами, впливають на її газовий склад. Процес випаровування сприяє мінералізації. Вивітрювання розглядається як механічне, хімічне та біологічне.

**Механічне вивітрювання** призводить до утворення часточок гірських або магматичних порід, які здібні розчинятися, тобто молекули, наприклад, доломитів і вапняків розподіляються між молекулами води, впливаючи на її склад. Оскільки процес розчинення не тільки фізичний, але і хімічний, то правомірно розглядати і хімічне вивітрювання, яке складається з процесів взаємодії розчинених часток з молекулами води. Таким чином, можна розрізнити реакції *гідролізу, гідратації, окиснення-відновлення*. В своїй більшості вони йдуть з виділенням теплоти, тобто є *екзотермічними*.

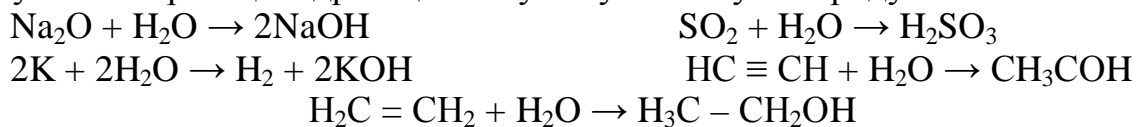
Молекулярне і йонні рівняння двохступеневого *гідролізу*  $MgCO_3$  – компонента доломитів, мають вигляд:



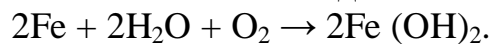
Під *гідратацією* розуміють приєднання води до молекул, атомів або йонів. *Гідратація* може бути 2 типів:

**1 тип** – гідратація без порушення молекул води, яка призводить до гідратів. Прикладом такого типу гідратації є утворення кристалогідратів, напр.,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , або гідратація йонів електролітів у водних розчинах.

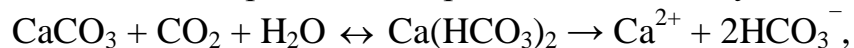
**2 тип** – гідратація з порушенням молекул води, тобто вода є діючим реагентом при взаємодії з неорганічними і органічними речовинами і результатом реакції гідратації можуть бути наступні продукти:



*Окисно-відновні* реакції хімічного вивітрювання можна уявити наступним прикладом окиснення заліза деяких мінералів в природних умовах:



**Хімічне вивітрювання** поділяється на *вуглекислотне й сірчаноокислотне*. *Вуглекислотне* вивітрювання карбонатів може бути зображено реакцією:



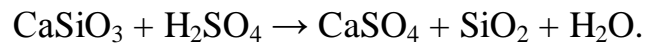
а його інтенсивність залежить від концентрації  $CO_2$  у водах. Якщо вуглекислотне вивітрювання руйнує силікатну породу, то утворюється малорозчинний кальцій карбонат:



який під дією дальшої реакції вуглекислотного вивітрювання повторює попередній процес.

Діючим реагентом *сірчаноокислотного вивітрювання* є сульфатна ки-

слота, яка в природних умовах утворюється при окисненні сульфідів. Сірчано-кислотне вивітрювання описується за такими схемами:



**Біологічне вивітрювання** найбільш інтенсивно там, де кількість атмосферних опадів перевищує випаровуваність, а температура досить велика. Велика кількість організмів виділяє органічні кислоти, що активно сприяють перетворенню кристалічних ґраток мінералів. Гумусові кислоти підвищують агресивність води до гірських і магматичних порід.

❖ **Геологічні** складаються з тектонічної будови, складу ґрунтових і гірських порід, геогідрологічних умов. Головні розчинні мінерали, які зумовлюють хімію природних вод, – це галіт  $\text{NaCl}$ , гіпс  $\text{CaSO}_4$ , кальцит і арагоніт  $\text{CaCO}_3$ , доломіт  $\text{Ca}\cdot\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ . Інші мінерали різного ступеню розчинності: глауберіт, сільвініти, карналіти, куприт, вітерит, апатити, боксити, мірабеліт і ін., мають локальне поширення і тому місцевий вплив на склад природних вод.

❖ **Фізико-хімічні** фактори складають групу, яка включає фізичні і хімічні властивості хімічних елементів і їх сполук, оцінку рН і Eh середовища, а також окисно-відновні, фотохімічні і обмінні процеси.

*Фізичні і хімічні властивості* хімічних елементів, від яких залежить поведінка йонів у природних водах, визначаються не тільки їх природою, (валентність, величини йонних радіусів і потенціалів) а також і зовнішніми чинниками – атмосферним складом, кліматичними і біогенними факторами, енергетичними процесами планети, оскільки вони певним чином впливають на хімічні процеси у воді, змінюючи їх умови.

Зі збільшенням валентності металів зменшується розчинність сполук, які вони утворюють, напр., розчинність гідроксидів металів (I-III) змінюється в ряду:  $\text{NaOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Чим більш йонний радіус катіонів або аніонів, тим менш їх *рухливість* у воді:  $\text{Fe}^{3+} < \text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ ;  $\text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ .

Особливий вплив на міграцію, розсіювання і концентрування елементів виявляють їх *окисно-відновні процеси*, які характеризуються величиною окисно-відновного потенціалу атомів і йонів – *Eh*, вольт (В). Ці дані знаходяться в спеціальних таблицях, а приблизну оцінку окисно-відновних властивостей цих елементів можна зробити на основі ряду напруг металів. Величини Eh в природних водах є у межах +700 – -500 мВ. Для більш окисненого оточення характерні позитивні значення Eh, тобто процеси відновлення в збагачених киснем природних водах і наявність йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; навпаки – негативні Eh обумовлені більш відновною водною системою з міграційною формою заліза у вигляді  $\text{Fe}^{2+}$ .

Розрізняють *окиснювальне і відновне оточення*. Окиснювальне характеризується наявністю у водах вільного кисню і йонів з найвищим

ступеням окиснення –  $\overset{+2}{Cu}$ ,  $\overset{+4}{Mn}$ ,  $\overset{+3}{Fe}$ ,  $\overset{+6}{S}$ , а також наявністю у воді окиснювачів ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , галогенів, тобто сполук здатних приймати електрони). Навпаки – в відновному оточенні вільний Оксиген відсутній, а характерним є наявність сполук, в яких елементи знаходяться в нижньому ступені окиснення, тобто газуваті гідрогенсульфур  $H_2S$ , амоніак  $NH_3$ , розчинні сполуки  $Fe^{2+}$  та нерозчинні сульфідні важких металів  $Ag_2S$ ,  $PbS$ ,  $CuS$ .

Іншим важливим хімічним процесом, який визначає йонно-сольовий склад природних вод, є *гідроліз*.

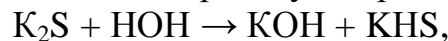
*Гідроліз – це зворотна реакція взаємодії розчинних солей з водою та зрушення рівноваги дисоціації води:  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$  з утворенням важкорозчинних або малодисоційованих продуктів, яка супроводжується зміненням реакції середовища.*

Солі сильних гідроксидів і сильних кислот не гідролізуються.

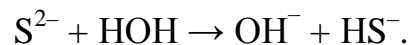
Солі, які підлягають гідролізу, наступні:

❖ Солі слабких кислот і сильних гідроксидів, наприклад,  $K_2S$ ,  $Na_2CO_3$ .

При гідролізі зв'язуються йони гідрогену  $H^+$ , розчин стає лужним,  $pH > 7$ :

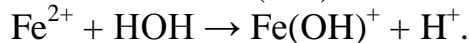
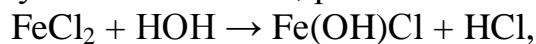


або в йонному вигляді:  $2K^+ + S^{2-} + H_2O \rightarrow 2K^+ + OH^- + HS^-$ , тобто



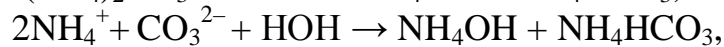
❖ Солі слабких гідроксидів і сильних кислот, наприклад,  $FeCl_2$ ,  $MgSO_4$ .

При гідролізі зв'язуються йони  $OH^-$ , розчин стає кислим,  $pH < 7$ :



❖ Солі слабких гідроксидів та слабких кислот, наприклад,  $(NH_4)_2S$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ . Реакція водних розчинів таких солей залежить від величини констант дисоціації слабого гідроксиду і слабкої кислоти, які утворюються в результаті гідролізу, тобто більша з них і визначає  $pH$  середовища:

I ступень гідролізу:  $(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + NH_4HCO_3$ ,



II ступень гідролізу:  $NH_4HCO_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + H_2CO_3$ ,



$$K_{\text{дис.}}(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}; K_{\text{дис.}}(H_2CO_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

Оскільки  $K_{\text{дис.}}(NH_4OH) > K_{\text{дис.}}(H_2CO_3)$ , то ймовірність знаходження в вільному стані йонів  $OH^-$  більш, тому  $pH > 7$ , середовище лужне.

Фізико-хімічні фактори також обумовлюють такі явища, як *змішування вод і обмінні процеси катіонів у воді*.

*Змішування вод – фізичні процеси, які супроводжуються хімічними реакціями, в результаті яких формується вода нового складу.*

Першими досліджувачами змішування вод були О.М. Огільві (1909 р.) та В.П. Шишокін (1925 р.), який запропонував математичний

вираз процесу лінійним рівнянням:  $y = ax + b$ ,  
де  $y$  і  $x$  – вміст двох яких-небудь частин у даному об'ємі води;  
 $a$  і  $b$  – сталі параметри для даної пари частин.

В 60-70-х р. ХХ ст. ученими Л.С. Балашовим, А.М. Никаноровим і Л.Є. Сокирко було встановлено обмежування рівняння строгої прямої. Відклонення процесу пояснюється осадженням солей із розчинів, які є результатом змішування вод, тобто:  $P_1 + P_2 \leftrightarrow P_3 + T \downarrow$ ,

де  $P_1$  – компонента однієї води,

$P_2$  – компонента другої води,

$P_3$  – вода, яка є результатом змішування вод  $P_1$  і  $P_2$ ,

$T$  – твердий осад, який утворюється при змішуванні вод.

*Обмінні процеси катіонів у воді, або катіонний обмін – взаємодія тонкодисперсної складової гірських порід з водним розчином.*

Фактори, від яких залежить інтенсивність цього процесу, наступні:

1. Ступінь дисперсності породи.
2. Природа катіонів, що обмінюються, та їх валентність.
3. Концентрація електролітів у розчині.
4. рН середовища.
5. Енергія обміну.

За К.К. Гедройцем катіони розташовуються відповідно енергії обміну наступним чином:  $H^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$ .

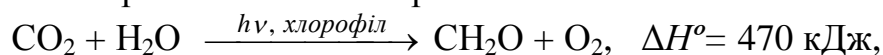
Натрій сульфат в мінералах земної кори зустрічається дуже рідко, однак в поверхневих і підземних водах, а також в атмосферних опадах це дуже поширений компонент. Походження  $Na_2SO_4$  у воді не може бути тільки за рахунок процесу вилуджування. Це явище пояснюється їх вторинним походженням: вони утворюються в результаті метаморфізації сульфатних кальцієвих вод під дією катіонного обміну за схемою:

$CaSO_4$  (у водн. розч.) +  $2Na^+$ (ГВК)  $\rightarrow$   $Na_2SO_4$  (у водн. розч.) +  $Ca^{2+}$ (ГВК),  
де ГВК – ґрунтово-вбирний комплекс.

Переважання катіонного обміну над аніонним пояснюється походженням колоїдного складу порід і ґрунтів здебільшого з  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$ , які утворюють міцели з негативно зарядженими гранулами і можуть поглинати тільки позитивно заряджені йони, тобто катіони:

$\{[(mSiO_2 \cdot nSiO_3^{2-}) \cdot 2(n-x)K^+]^{2x-} \cdot 2xK^+\}$  – приклад міцели силіцій оксиду, яка містить негативно заряджену гранулу (у квадратних дужках).

❖ **Біологічні фактори** зумовлюють фотосинтез і діяльність живих організмів, біогенну метаморфізацію природних вод і збагачення природної води мікроелементами. Водні рослинні і тваринні організми змінюють газовий і хімічний склад природних вод. За рахунок головної реакції земної біосфери – фотосинтезу води збагачуються киснем, що забезпечує життя рибам і іншим тваринам:



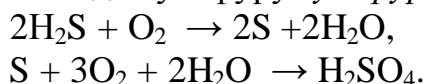
крім того, створюється органічна речовина, (в рівнянні первинним продуктом є мурашиний альдегід  $\text{CH}_2\text{O}$  – попередник вуглеводів рослин), а також акумулюється хімічна енергія, необхідна для протікання багатьох хімічних реакцій. Наявність кисню дає можливість для розвитку аеробних бактерій, а наявність у воді оксигенвмісних аніонів ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) і органічних сполук дає можливість існування анаеробних мікроорганізмів.

На усій глибині природних водоймищ як в потужній хімлабораторії постійно йдуть хімічні перетворення. Так, в придонних шарах води під впливом *десульфуючих бактерій* діється десульфування – зникнення сульфат-йонів і накопичування  $\text{H}_2\text{S}$  – токсичної сполуки з дуже неприємним запахом. Це явище характерно не тільки для заболочених водойм або лиманів, але і для нашого Чорного моря: внаслідок збільшення гідрогенсульфуру його шар піднявся ближче до поверхні, що вплинуло на окремі зони моря й вони перетворилися на мертві:

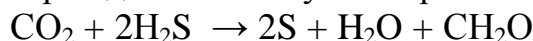


Десульфування також характерно для підземних водоносів, його умови – невисока мінералізація води і температура в межах 40-60 °С.

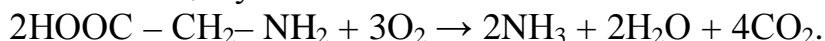
Навпаки, у поверхневих водах можуть протікати процеси, в результаті яких  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{S}$  окиснюється до сульфуру *сульфурбактеріями*:



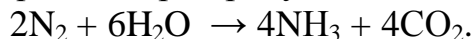
Зелені сульфурбактерії здатні синтезувати органічні речовини:



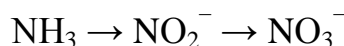
Групу нітрогенбактерій складають *амоніфікатори*, *нітрифікатори* і *денітрофікатори*. *Амоніфікатори* здатні синтезувати амоніак за рахунок розкладу органічних білкових речовин, що може бути пояснено на прикладі амінокислоти гліцину:



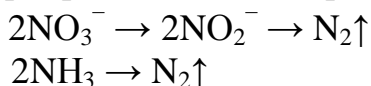
*Нітрогенфіксуючі бактерії* (напр., роду *Azobacter*) синтезують амоніак із вільного азоту:



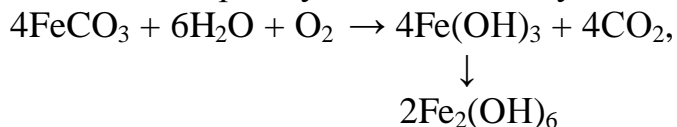
*Нітрифікатори* окиснюють амоніак до нітритів і нітратів за схемою:



*Денітрифікатори* розкладають нітрати та нітрити, а також амоніак до вільного азоту:

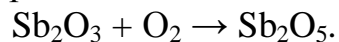


В певних умовах природних вод можуть діятися їх зміни під впливом *залізобактерій*, які за дослідженнями М.Г. Холодного здатні особливо в холодних водах до перетворень  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , напр.,  $\text{FeCO}_3$  окиснюється ними до  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ , який після гідролізу відкладається у вигляді гідрогелю:

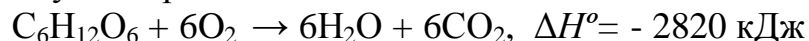


Залізобактерії також окиснюють і манган в умовах холодних вод (5-10 °С).

Недавно були виявлені Н.Н. Ляліковою-Медведевою хемотрофи, які здатні окиснювати оксиди трьохвалентного стибія за схемою:



Таким чином, в процесі життєдіяльності у водному середовищі бактерії впливають на газовий режим водойм і хімічний склад води; активно окиснюють або відновлюють хімічні елементи; вилучають з води різні хімічні елементи, у т. ч. мікроелементи; синтезують органічні речовини або розкладають їх до простих мінеральних сполук. Для аеробних мікроорганізмів процес дихання йде з поглинанням розчинного у воді кисню і описується рівнянням:



Процес супроводжується утворенням води і необхідної енергії.

❖ **Антропогенні** – це фактори, які виникають внаслідок діяльності людини і впливають на склад природних вод (стічні і аварійні викиди різноманітних виробництв і інші фактори діяльності людини).

За характером діючого ефекту вони поділяються на:

*Фізичні* – це зміни фізичних параметрів середовища, наприклад, температури – за рахунок парникового ефекту; зміни  $Eh$  при змішуванні природних вод зі стічними; зменшення проникнення світла, концентрації кисню і випаровування – через нафтове забруднення.

*Хімічні* – це надходження до водних об'єктів речовин, які не властиві природним водам (напр., викид фенол-, меркурій-, ціанвмісних інгредієнтів, пестицидів, детергентів) або небезпечно підвищення вмісту компонентів, які присутні в природній воді (мінеральні і органічні добрива, кислі опади).

## Лекція 2. Хімічний склад природних вод: макроелементи

### **Сучасні способи вираження концентрації розчинів**

Масова концентрація – відношення маси деякого компонента розчину до загального об'єму розчину:  $\gamma = m / V$ .

Розмірність: г/л, або г/дм<sup>3</sup>, г/мл, мг/л, мг/мл.

Приклад:  $\gamma (\text{Ca}^{2+}) = 2 \text{ мг/л}$ .

Масова доля розчинної речовини – відношення маси розчинної речовини до маси розчину:  $\omega = m_{\text{реч.}} / m_{\text{розч.}}$ .

Це безрозмірна величина, яка виражається десятковими дробями; якщо її помножити на 100%, то масова доля виражається в відсотках, фізичне розуміння яких є кількість маси речовини, яка розчинена в 100 г розчину (г/100г). Якщо маса розчину – 1 кг, тоді концентрація виражається в проміле ‰, тобто г/кг. Пам'ятати, що застосування терміна “відсоткова концентрація” не рекомендується.

Приклад:  $\omega = 0,34$  або 34%.

Молярна концентрація – відношення кількості речовини у розчині, одиницею якої є моль, до загального об'єму:  $c_M = v/V = m/M \cdot V$ .

Розмірність: моль/м<sup>3</sup>, дуже зручною для використання є моль/л, або моль/дм<sup>3</sup>.

Приклад:  $c_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$  моль/л або 0,02М.

Моляльна концентрація – це відношення кількості речовини в молях, яка міститься в розчині до маси розчинника, звичайно води:

$$c_m = v/m_{\text{роз-ка}} = m / M \cdot m_{\text{роз-ка}}.$$

Розмірність: моль/кг, або Мн.

Приклад:  $c_m(\text{HCl}) = 0,01$  моль/кг.  $c_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02$  Мн.

Молярна концентрація еквівалентів – відношення кількості еквівалентів речовини  $x$  ( $n_{\text{ек}}$ ) в розчині, одиницею якої є моль, до загального об'єму розчину:  $c(\frac{1}{z}x) = n_{\text{ек}}/V_{\text{роз}} = m/M \cdot (\frac{1}{z}) \cdot V_{\text{роз}} = m \cdot z / M \cdot V_{\text{роз}}$ ,

де  $z$  – число еквівалентності, тобто  $c(\frac{1}{z}x) = c_M \cdot z$ .

Розмірність: моль/м<sup>3</sup>, а також моль/л, або моль/дм<sup>3</sup>.

Приклад:  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$  моль/л.

Відсоток еквівалентів, %-екв, або, повна назва, відсоток кількості речовини еквівалента (% - КРЕ) – це кількість мілімолів еквівалентів окремого йона від загальної кількості мілімолів еквівалентів йонів, що містяться у воді.

Перерахунок на %-екв виконують так: суму мілімолів еквівалентів катіонів і аніонів, одержаних у результаті аналізу води, приймають за 100 і відносною кількістю еквівалентів кожного йона виражають у %:

$$\% - \text{КРЕ}_x = \frac{c(\frac{1}{z}x) \cdot 100}{\sum An + \sum Kat}.$$

### ***Головні йони макроелементів в природних водах***

До головних йонів, або макрокомпонентів відносяться аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  і катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ . Їх масова концентрація у досить прісних водах відповідає одиницям міліграмів у 1 л, в розсолах вона зростає до кількох сотень. Головні йони утворюють макроелементи, тобто елементи, які мають високий кларк не менш  $10^{-3}$  % в живій речовині і водах.

Кларк – це середній вміст хімічних елементів в крупних природних системах: земної кори, ґрунті, гідросфері, живій речовині, названий за пропозицією акад. А.Є. Ферсманом на честь американського геохіміка Ф.У. Кларка, який вперше підрахував середній склад різних груп порід, вод і т. д. за розробленою ним методикою.

Концентрацію кальцій і магній гідрокарбонатів і карбонатів у



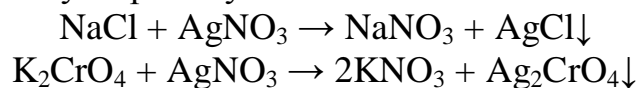
природних водах (до 1 г/л, за винятком вод з високим вмістом CO<sub>2</sub>) обмежує їх невелика розчинність. Те ж торкається кальцій сульфатів, розчинність яких складає 0,204 %. Найбільший вміст характерний для хлоридів досягає десятків і сотень грамів на 1 л у розсолах, оскільки розчинність хлоридів лужних і лужноземельних металів дуже висока, так: для NaCl масова частка дорівнює 26,4%, для MgCl<sub>2</sub> – 35,3%, для CaCl<sub>2</sub> – 42,7, для KCl – 25,58%.

**Хлориди** зумовлюють солоність морської і океанічної води, соляних озер, мінеральних вод і вод підземних джерел. У прісних водоймах хлориди за концентрацією посідають третє місце після гідрокарбонат- і сульфат-іонів. Вміст Cl<sup>-</sup> в питній воді не має перевищувати 350 мг/л. Деякі мінеральні води збагачені хлоридами, наприклад, їх вміст у цілющій Миргородській досягає 1 – 2,5 г/л.

*Основні джерела хлоридів:* мінерали галіт NaCl, сильвін KCl, ґрунти (особливо солонці і солончаки), скупчення солей, вулканічні викиди, атмосферні опади, стічні води підприємств і господарсько-побутові відходи.

Солоність ґрунтових вод є важливою екологічною характеристикою, оскільки різні види гідробіонтів пристосовані до життя у воді з певною солоністю. Більшість рослин (крім галофітів – рослин переважно прибережних зон морів і океанів) зазнає стресу і гине при підвищеному вмісті хлоридів у підземній воді.

*Методи визначення.* Титриметричний метод Мора базується на осадженні хлорид-іонів розчином AgNO<sub>3</sub> у вигляді білого сироподібного осаду AgCl за наявності калій хромату як індикатора. Після повного осадження йонів Cl<sup>-</sup> при подальшому титруванні утворюється цегляно-червоний осад аргентум хромату:



Чутливість методу – 2 мг/л Cl<sup>-</sup>. Одночасно з хлоридами за методом Мора визначаються броміди та йодиди, однак їх вміст у водах дуже незначний.

**Сульфатні йони** – найпоширеніші аніони як прісних, так і соляних вод, поступаючись Cl<sup>-</sup> у високомінералізованих водах, але переважаючих у мало- та помірномінералізованих водах; мають добру рухливість і на відміну від хлоридних лімітуються наявністю йонів Ca<sup>2+</sup>, оскільки CaSO<sub>4</sub> малорозчинна сіль. При невисокому вмісті Ca<sup>2+</sup> в сильномінералізованих водах спостерігається концентрація SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> до десятків грамів на 1 л води. У питній воді їх вміст не має перевищувати 500 мг/л.

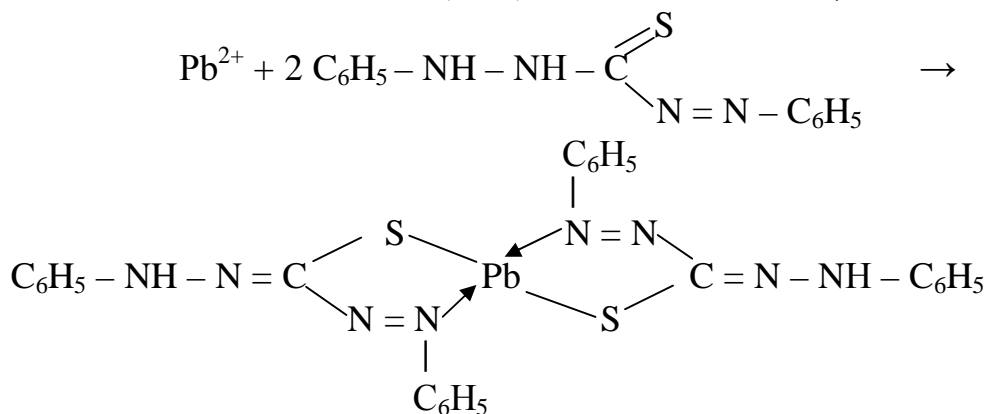
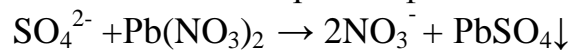
Треба пам'ятати, що сульфат-іони біологічно нестійкі в анаеробних умовах, тобто при відсутності кисню вони відновлюються до гідрогенсульфуру (H<sub>2</sub>S). Роль сульфатредуючих бактерій як біологічних факторів в умовах формування природних вод пояснювалась раніше (див. лекцію 1). Процеси можливі тільки за наявністю органічної речовини, а їх наслідками

є зниження сульфатів у воді і збагачення гідрогенкарбонат-іонами, тобто содою, яка не утворюється в випадку сульфатно-кальцієвих вод. Така обстановка, а також збагачення води  $H_2S$  і  $CO_2$  характерні для підземних вод на великих глибинах, напр., вод нафтоносних родовищ. Навпаки, поверхнева вода і підземка неглибоких горизонтів завжди мають сульфати у своєму складі.

*Основні джерела сульфатів:* мінерали гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  і мірабіліт  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ; осадочні породи; солончаки; вулканічна діяльність; кислі ( $H_2SO_4$ ) дощеві опади, стічні промислові води, спалювання палива, при якому утворюваний оксид сульфуру з атмосфери з опадами попадає до гідросфери Землі.

*Методи визначення.* Залежно від концентрації сульфат-іонів у воді їх визначають титриметричним або гравіметричним методом. Сульфат титрують робочим розчином плюмбум нітрату в присутності дитизону як індикатора. Гравіметрично сульфати визначають у вигляді білого осаду  $BaSO_4$ .

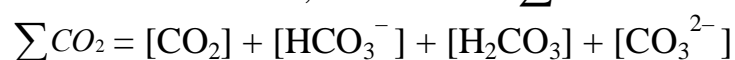
Рівняння титриметричного методу взаємодії йонів  $SO_4^{2-}$  з катіонами  $Pb^{2+}$  з утворенням малорозчинного осаду  $PbSO_4$  і реакції надлишка йонів плюмбуму з утворенням дитизонату плюмбуму, який у точці еквівалентності змінює свій колір від синього до червоно-фіолетового, мають вигляд:



Чутливість метода 10 мг/л.

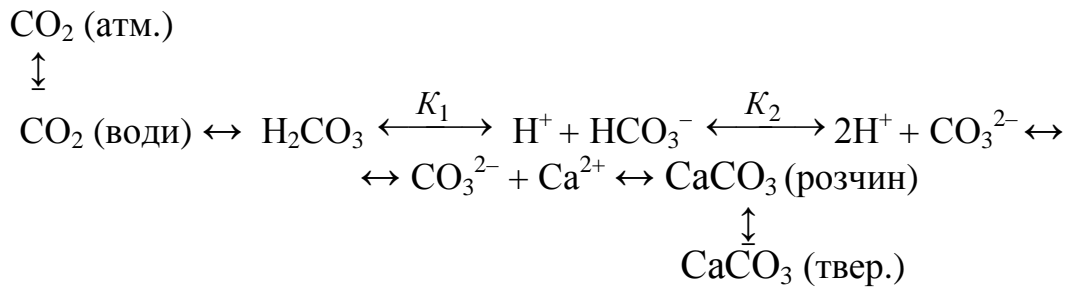
**Гідрокарбонатні і карбонатні йони** – найважливіша частина хімічного складу природних вод, оскільки основний внесок йонів маломінералізованих вод належить саме їм. Обидва ці йони в розчині перебувають в стані динамічної рівноваги з участю карбонатної кислоти.

В гідрохімії прийнято говорити про *карбонатну систему хімічної рівноваги*, яку утворюють ці йони і яка уявляє собою систему рівноваг з загальним вмістом її компонентів, позначеною  $\sum CO_2$ :



Карбонатна система природних вод є найскладнішою рівновагою, яка вміщує низку таких рівноваг, як адсорбційно-гідратційну рівновагу розчину з газовою фазою, багатоступеневу дисоціацію в розчині і гетерогенну

рівновагу розчину з твердою фазою, що відповідає схемі:



Розподіл  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  у воді залежить від величини рН води. При звичайних умовах найбільш оптимальним для природних вод є рН = 7,0 – 8,5, що відповідає максимальному значенню йонів  $\text{HCO}_3^-$ :

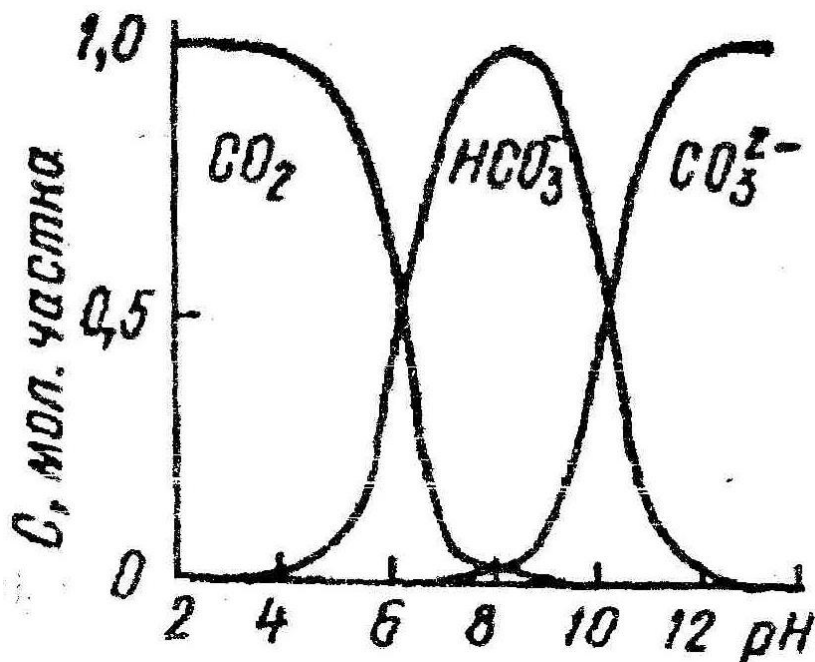
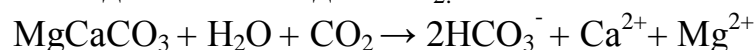


Рис. 3 – Розподіл вмісту йонів карбонатної системи від рН

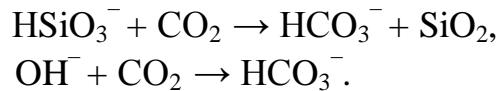
Треба зрозуміти, що відношення форм карбонатної рівноваги визначає в природних водах значення рН, а не навпаки, тобто показник рН використовується як характеристика стану рівноваги.

З графіка очевидно, що в кислих водах переважає карбон діоксид, це характерно для підземних вод; в нейтральних і лужних водах – гідрокарбонат-іони, які зникають в кислих середовищах; карбонатні йони виникають при рН > 8 і домінують тільки в сильнолужних водах і для природних вод їх наявність дуже рідкісна.

Основні джерела – вапняки  $\text{CaCO}_3$ , доломіти  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ , мергелі (глиністі осадові породи з 50-80 % вмістом  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3$ ), які в процесі ерозії розчинюються під впливом води і  $\text{CO}_2$ :



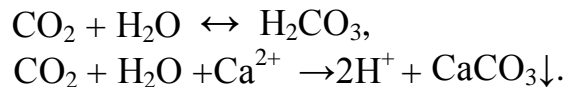
Невелика частка гідрокарбонатів присутня у природних водах як результат глибокої метаморфізації продуктів хімічного вивітрювання вивержених порід:



Важливим джерелом походження карбонатної кислоти і її похідних є магматичні процеси, дихання рослин і тварин, розкладання органічних решток.

Повітря і мікробіохімічні процеси теж заносять свій внесок у появу в природній воді  $\text{CO}_2$ , що зумовлює високий вміст  $\text{HCO}_3^-$ . Зрозуміло, що парниковий ефект, як процес антропогенної дії (виробнича і військова діяльність, спалювання палива, транспортні викиди), теж сприяє цьому. Парниковий ефект – підвищення температури повітря у нижніх шарах атмосфери, що є результатом накопичування  $\text{CO}_2$ , який не поглинає сонячних променів і пропускає їх до поверхні Землі, за рахунок чого земна поверхня нагрівається. Ріст середньої температури на  $0,5^\circ$  за сто років пояснюється накопиченням карбон діоксиду в атмосфері.

*Методи визначення.* 1. Карбон діоксид у воді використовується водними розчинами в процесі фотосинтезу; при підвищенні температури виділяється в атмосферу, а при зниженні – поглинається і зв'язується водою і катіонами кальцію в малодисоційовану карбонатну кислоту та малорозчинний кальцій карбонат:



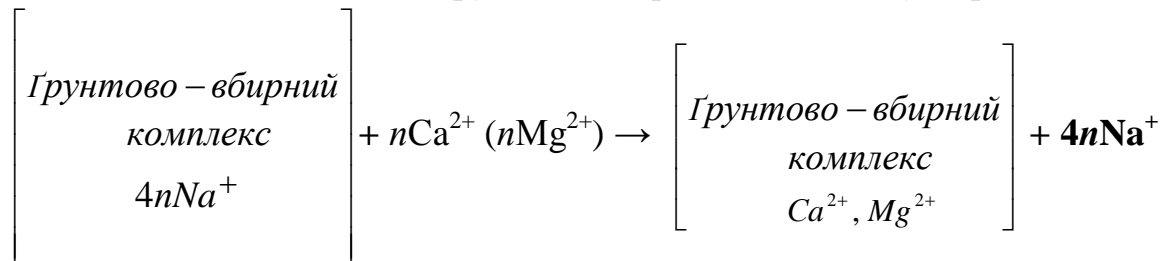
Якісне визначення  $\text{CO}_2$  здійснюється індикаторним методом за допомогою фенолфталеїну: додавання в пробу досліджуваної води (100 мл) 10 крапель 0,1 % розчину фенолфталеїну і поява рожевого забарвлення свідчить про відсутність вуглекислого газу. Якщо проба залишилася безбарвною, застосовують титриметричний метод: ту ж пробу титрують розчином натрій карбоната ( $c_M = 0,0277$  моль/л), не збовтуючи, а обережно обертая колбу з пробєю води (щоб уникнути розчинення у воді  $\text{CO}_2$  повітря) до появи ледь рожевого забарвлення.

Розрахунок кількості  $\text{CO}_2$  у воді роблять простим помноженням об'єму розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , витраченого на титрування, на 10.

**Натрій-іони** – найпоширеніші серед відомих катіонів природних вод завдяки добрій розчинності, звичайній рухливості і активній міграційній здатності, за якою він поступається лише  $\text{Cl}^-$ . Його головні властивості – здібність вступати в обмінні реакції з розчинними сполуками і комплексами порід і виводиться з розчину, що і пояснює відставання концентрації  $\text{Na}^+$  від  $\text{Cl}^-$  при зростанні мінералізації води. У морських водах йони натрію складають 80-89 % від суми усіх катіонів, однак зі зниженням мінералізації падає і його концентрація, так в водах річок і озер з низькою мінералізацією вміст йонів натрію переміщується на 3 місце.

Основні натрієві солі – хлориди, сульфати і нестійки карбонати.

*Основні джерела* – продукти вивітрювання гранітів і силікатів земної кори, а також поклади солей, переважно кам'яної, трони, нефеліну або розсіяні в ґрунтах, мінералах і породах його сполуки – галіт, мірабіліт, алуніт, евдіаліт. Сприяння накопичення натрій-іонів у водах є витіснення їх йонами кальцію і магнію з ґрунтово-вбирного комплексу за реакцією:



*Методи визначення* звичайно відповідають визначенню лужності, оскільки лужність також характеризується гідроксидами лужних металів, здатних взаємодіяти з сильними кислотами. (Більш докладно визначення лужності див. лекцію 7). Метод заснован на титруванні 100 мл аналізованої води хлоридною чи сульфатною кислотою в присутності індикатору фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення. Розрахунок концентрації йонів лужних металів, тобто натрію, які переважають у океанічних водах, виконують за формулою:

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{A \cdot K \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} = A \cdot K, \text{ ммоль екв/л,}$$

де  $A$  – об'єм розчину кислоти, витрачений на титрування;  $K$  – поправковий коефіцієнт для розчину кислоти  $C \left(\frac{1}{z}\right) = 0,1$  моль/л;  $V$  – об'єм аналізованої води, мл.

**Кальцій-іони** переважають в слабомінералізованих природних водах, а їх гідрокарбонати особливо поширені у добре дренованих місцевостях. Підвищення мінералізації швидко зменшує концентрацію  $\text{Ca}^{2+}$ , що пояснюється незначною розчинністю його сульфатів і карбонатів і виводом їх з розчину у вигляді осадів. Таким чином, вміст  $\text{Ca}^{2+}$  в природних водах не перевищує 1 г/л, досягаючи десятків грамів на 1 л глибинних вод лише в хлоридних кальцієвих розсолах.

*Основні джерела.* Кальцій-іони мають найвищий масовий відсоток вмісту цього елемента в породах серед лужних і лужноземельних металів, відповідаючи кларку – 3,6. Мергелі, флюорит  $\text{CaF}_2$ , апатити  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ , доло-мит  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ , ангідрит  $\text{CaSO}_4$ , гіпс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а також усі породи, які відповідають хімічному складу  $\text{CaCO}_3$ , але відрізняються за кристалічною системою (кальцит, арагоніт, крейда, мармур) містять до 40 % кальцію. Оскільки кальцій є домінантним елементом скелетів і панцирів тварин і має відому роль у біохімічних процесах, то після

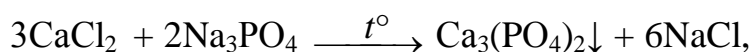
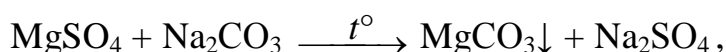
відмирання організмів він вертається в природні води або ґрунт. К джерелам йонів кальцію також відносяться силікатні породи, які містять кальцій, і антропогенні джерела – скиди стічних вод, змиви добрив з полів.

*Методи визначення.* В природних водах йони кальцію завжди перебувають у сполученні з аніонами  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  й разом з магнієм зумовлюють **твердість води**. Таким чином, визначення йонів кальцію і магнію в воді пов'язано з встановленням її твердості – важливого показника якості води. Розрізняють *карбонатну (тимчасову, усуну)* і *некарбонатну (постійну) твердість*, перша зумовлена гідрокарбонатами кальцію і магнію, друга – переважно їх солями інших кислот.

Хоча цілком позбутися карбонатної твердості неможливо через значну розчинність магній гідроксокарбонату  $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , гідрокарбонати кальцію і магнію руйнують за рахунок кип'ятіння і виведення їх із розчину в осад у вигляді малорозчинних карбонатів і гідроксокарбонатів:



*Некарбонатна (стала)* твердість обумовлена наявністю розчинених кальцій та магній сульфатів, хлоридів, силікатів, нітратів, фосфатів. Від неї можливо усунути тільки хімічним шляхом, тобто обробкою води осаджуючими солями, наприклад:



або більш складними методами – катіонним обміном йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$ , використовуючи природні мінерали-цеоліти, пермутит ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), сульфовугілля, штучні йоннообмінні смоли – катіоніти, які мають вибірково здатність до вилучення з води певних катіонів.

Суму концентрацій  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  називають *загальною твердістю* і розраховують за формулою:

$$T_{\text{заг.}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} \text{ ммоль/л,}$$

де масові концентрації йонів кальцію 20,04 мг/л ( $1/2 A_r \text{Ca}^{2+}$ ) і магнію 12,16 мг/л ( $1/2 A_r \text{Mg}^{2+}$ ) відповідають  $c\left(\frac{1}{z}\right) = 1$  ммоль/л загальної твердості.

Твердість води в Україні виражають у моль/м<sup>3</sup> або ммоль екв йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  в 1 л води, тобто карбонатна твердість відповідає тій частині цих йонів, яка еквівалентна аніонам  $\text{HCO}_3^-$ , а некарбонатна – аніонам  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  і ін. В інших країнах для виразу твердості використовують т.зв.

градуси твердості: 1d° твердості (Немеччина) відповідає 0,01 г СаО в 1 л води, тобто 0,357 ммоль екв/л, або 17,86 мг СаСО<sub>3</sub> на 1 л води. Американський градус твердості, 1° = 1 мг/л СаСО<sub>3</sub> у воді. Таким чином, 1 моль/м<sup>3</sup> твердості дорівнює 2,804 d° (німецьких) або 50,05 ° (американських градусів).

Розрізняють наступні типи природних вод за твердістю:

Дуже м'яка	0 - 1,5 ммоль екв/л	Досить тверда	4,5 - 6,5 ммоль екв/л
М'яка	1,5 - 3,0 ммоль екв/л	Тверда	6,5 - 11 ммоль екв/л
Середньо-тверда	3,0 - 4,5 ммоль екв/л	Дуже тверда	> 11 ммоль екв/л

Підвищена твердість сприяє посиленому утворенню накипу в парових котлах, трубах, побутових опалювальних приладах і металевому посуді, що значно знижує інтенсивність теплообміну, призводить до великої перевитрати палива і перегріву металевих поверхонь. Твердість збільшує витрати мила для прання і миття, оскільки частина мила утворює з катіонами Са<sup>2+</sup> нерозчинні осадки солей вищих карбонових кислот. Внаслідок осадження цих солей на тканинах погіршуються їх якість. У воді з високою твердістю погано розварюються овочі та м'ясо через те, що Са<sup>2+</sup> утворює нерозчинні осадки з білками харчових продуктів.

Загальна твердість питної води, аби запобігти погіршенню її органолептичних властивостей, має бути **не більш як 7 ммоль екв/л**, а твердість понад 10 ммоль екв/л вважається небезпечною для здоров'я людини. При усіх недоліках твердої води вона має одну перевагу: дія отруйних неорганічних сполук у водоймах із твердою водою (> 20 мг/л СаСО<sub>3</sub>) виявляється при вищих концентраціях токсичних речовин, ніж у водоймах із м'якою водою, наприклад, CdCl<sub>2</sub> – 73,5 мг/л і 0,6 мг/л; ВеSO<sub>4</sub> – 20,3 і 0,14 мг/л, відповідно. Це пояснюється обмінними процесами і вивіденням токсичних йонів в осад важкорозчинних карбонатів і гідрокарбонатів.

Найменш твердою вода є в північних річках і ставках тайги і тундри 0,1- 0,2 ммоль екв/л, найбільш твердою – підземна вода, вода океанів, морів – до 100 ммоль екв/л.

Існує багато методів усунення загальної твердості води: вапняний, вапняно-содовий, содово-натронний, фосфатний, йоннообмінний тощо.

Для **визначення** загальної твердості ( $T_{ЗАГ.}$ ) використовують метод титрування розчином трилону Б (комплексону ІІІ) в лужному середовищі в присутності індикатору еріохрому чорного Т. Розрахунок загальної твердості води проводять за формулою:

$$T_{ЗАГ.} = \frac{c \left( \frac{1}{z} T_{р.Б} \right) V_{тр.Б} \cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

где  $c(\frac{1}{z}Tr.B)$  – молярна концентрація еквівалентів розчину трилону Б;

$V_{Tr.B}$  – об'єм розчину трилону Б;  $V_{H_2O}$  – об'єм проби аналізованої води.

В присутності іншого індикатора – мурексиду (комплекс з  $Ca^{2+}$  має червоне забарвлення) – визначають кальцієву твердість ( $T_{Ca}$ ) з аналогічним розрахунком.

**Магній-іони** є хімічні аналоги йонів кальцію, також достатньо розпоширені в природі і мають високий кларк находження у земної корі – 2,1 %. Однак вони мають іншу здатність до міграції, оскільки їх коефіцієнт біопоглинання у 10 разів менш за свого аналога; також у ґрунтово-вбирному комплексі його роль значно менш, тому що взаємодія йонів магнія слабше, ніж кальція. Магній присутній в усіх типах природних вод завдяки кращій розчинності його солей порівняно з гідрокарбонатами і сульфатами кальцію. Але він дуже рідко домінує серед головних катіонів: звичайно в сильномінералізованих водах переважає натрій, а в маломінералізованих – кальцій.

*Основні джерела* надходження йонів магнію пов'язані з розчиненням і вивітрюванням доломита, магнезита  $MgCO_3$ , серпентіна  $H_3[(SiO_4)_2Mg_2OH]$ , олівіна  $Mg_2SiO_4$ , а також основних (габро) і ультра-основних (дуніт) порід.

*Методи визначення.* Вода з надлишком  $Mg^{2+}$  є дуже гіркою, тому вміст катіонів магнію не повинен перевищувати 100 мг/л. Магнієву твердість знаходять за різницею:

$$T_{Mg} = T_{зАГ} - T_{Ca}$$

### **Лекція 3. Хімічний склад природних вод: мікроелементи, речовини іншої природи і газу**

#### ***Йони мікроелементів в природних водах***

***Мікроелементами***, згідно з класифікацією О.П. Виноградова, називаються елементи, середній вміст яких у водах звичайно становить менш, ніж 10 мг/л. В живій речовині вони знаходяться у концентрації  $< 10^{-3}$  %. Вони також називаються мікрокомпонентами, або елементами розсіяння.

Мікроелементи у воді існують у наступних формах: у *йонно-молекулярном* вигляді, за рахунок розчинення і утворювання істинних розчинів, дисоціативних процесів, реакцій гідролізу, комплексоутворення;

у *формі органокомплексів*, які утворюють більшість дво- і тривалентних металів, граючи роль комплексоутворювачів, тобто центральних ядер, а радикали органічних молекул є лігандами – донорами електронів;

у *колоїдних розчинах*, які утворюються при перенасиченні розчинних речовин, здібних асоціюватися в міцели в присутні органічних речовин – стабілізаторів колоїдного стану розчинів;

у *вигляді суспензій і грубодисперсних зависей*, які, з одного боку,



визначають каламутність води, а, з другого – на глинистих суспензіях, частинках порід і органічних речовинах адсорбуються мікроелементи, що дуже поширено в природних водах.

О.О. Алекін розрізняє їх на 5 груп, табл. 1:

**Таблиця 1 – Основні групи мікроелементів природних вод**

№ групи	Назва групи	Йони елементів (ступінь окиснення)
1	Типові катіони	$\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$
2	Важкі метали	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$
3	Амфотерні комплексоутворювачі	$\text{Cr} (+3,+6), \text{Al} (+3), \text{Mo} (+6), \text{Mn} (+6), \text{V} (+6)$
4	Типові аніони	$\text{Br}^-, \text{F}^-, \text{I}^-, \text{BO}_3^{3-}$
5	Радіоактивні елементи	$^{40}\text{K}^+, ^{87}\text{Rb}^+, ^{235}, ^{238}\text{U}^{6+}, ^{210}\text{Po}^{2+}, ^{232}\text{Th}^{4+}, ^{226}\text{Ra}^{2+}, ^{14}\text{CO}_3^{2-}, ^3\text{H}^+$

Значення мікрокомпонентів у будь-яких формах існування лежить в фізіологічних процесах живих організмів, яким мікроелементи потрібні для нормальної життєдіяльності, причому небезпечні як їх недолік в водах, так і надлишок.

*Методи визначення.* Типові катіони і аніони, йони важких металів і метали-комплексоутворювачі визначають спрацьованими методиками якісного і кількісного аналітичного аналізу. За своєю більшістю ці методи відносяться до оптичних (фотоколориметричних) – виявлення  $\text{Fe}^{2+(3+)}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  і інших металів, або спектрофотометричних. Фотоколориметричний метод полягає у визначенні величини оптичної густини ( $D$ ) образця води, забарвленого реагентом або індикатором для встановлення певного елемента і знайдення його масової концентрації ( $\gamma$ ) за попередньо побудованим калібрувальним графіком  $D = f(c)$ , який будують для шкали стандартних розчинів зі зростаючою концентрацією визначуваного елемента. Розрахунок масової концентрації обчислюють за загальною формулою:

$$\gamma = \frac{a \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,}$$

де  $a$  – концентрація визначуваного мікрокомпонента за калібрувальним графіком, мг/л;  $V$  – об'єм проби, взятої для аналізу, мл; 1000 – коефіцієнт перерахунку об'єму з мл в л.

Сучасним методом визначення важких металів у воді є різновид спектрального аналізу – *атомно-адсорбційний метод*, який здійснюють на приладі МГА-915, а в польових умовах – на переносних атомно-адсорбційних аналізаторах. При об'ємі проби 40 мкл межі визначення мікроелементів наступні:

цинку – 0,004, кадмію і хрому – 0,03, міді – 0,07, п्लумбуму – 0,12 мкг/л. Портативний рентгенофлуоресцентний спектрометр Спектро-скан-S дає можливість визначити вміст 73 хімічних елементів в природних, стічних і каналізаційних водах.

Для реєстрації і виміру радіоактивних елементів застосовують різні переносні і стаціонарні прилади: дозиметр-радіометр “ЭКО”, радіометр побутовий ИРД-0251, радіометри (напр., СРП-68), для вимірювання  $\gamma$ -випромінювання в діапазоні до 3000 мкР/год, сцинтиляційні лічильники, фотографічні і хімічні детектори, індикатори, автоматичні концентратоміри для визначення вмісту ізотопів Урану, Калію, Торію в межах аномалій радіаційного фону води. Природна радіоактивність річкових вод складає в середньому  $5 \cdot 10^{-11}$  Кі·л<sup>-1</sup>.

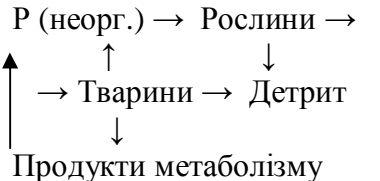
### **Біогенні речовини**

Біогенні хімічні елементи – це усі хімічні елементи, які складають органічну речовину і потрібні живим організмам для процесів метаболізму: Н, О, С, N, P, S, Si, Mg, Ca, K, Fe, Al, Mn. Більшість з них вода містить в достатніх кількостях, авжеж незначні концентрації важких металів задовольняють потреби організмів.

Оскільки сполуки P, N та Si у випадку їх вичерпання лімітують фотосинтез, а додаткові їх кількості стимулюють розвиток фітопланктону, то до головних біогенних елементів відносять ці макроелементи живої речовини, тобто сполуки *Нітрогену, Фосфору і Силіцію*, які потрібні організмам в великих кількостях, оскільки беруть участь в їх розвитку та рості і є основною складовою їх тканин і біохімічних процесів.

**Таблиця 2 – Форми і джерела біогенних речовин природних вод**

Елемент	Форма, яка перебуває у воді	Джерела походження	Кругообіг елемента у природних водах
1	2	3	4
N	$\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$ .	Пептиди, білки, ДНК, РНК, продукти метаболізму і мінералізації органіки, дія бактерій нитріфікаторів Nitrosomonas: $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 = \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O};$ Дія бактерій Nitrobacter: $\text{O}_2 + 2\text{NO}_2^- = 2\text{NO}_3^-$ . Антропогенні: мінеральні добрива; кислотні дощі, стічні води.	Мочевина у ґрунті, воді $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow$ Рослини $\rightarrow$ Тварини $\rightarrow$ Продукти розпаду $\rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow$ і т.д. ↓ Денітрифікація: $\text{C} + 4\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{HCO}_3^-$ і вихід в атмосферу, фіксація $\text{N}_2 \rightarrow$ вода, ґрунт $\rightarrow$ і т.д.

1	2	3	4
P	$H_2PO_4^-$ , $HPO_4^-$ , $PO_4^{3-}$ .	Апатити $Ca_5(PO_4)_3Cl$ (F), фосфорити, органічні речовини	P (неорг.) → Рослини →  ↑ → Тварини → Детрит ↓ Продукти метаболізму
Si	$H_2SiO_3$ , $H_4SiO_4$ , $SiO_2$ , $SiO_2 \cdot yH_2O$ , $Si(OH)_3^-$ , $Si(OH)_6^{2-}$ .	Вивітрювання кварцу, опалу, халцедону, кремнезему, кристобаліту і інших мінералів, напр., Mg-оливіну: $MgSiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O \rightarrow Mg^{2+} + H_4SiO_4 + 4HCO_3^-$ , гарячі джерела, вуглекислі води, маломінералізовані води тундри	Надходження $SiO_2$ з опадам і останками організмів → Розчинення силікатних мінералів у ґрунтових водах і винесення зі стоком → Біогенне включення Si в скелети водних організмів → Продукціювання Si-вмісних організмів, їх трансформація і надходження в донні осади → Надходження в зони дивергенції і т.д.

*Методи визначення.* Аміак, нітрити і нітрати визначають фотометричним методом. В якості реактивів для забарвлення визначуваних йонів використовують реактив Несслера ( $K_2[HgI_4]$ ) – для йонів амонію (цегляно-червоне забарвлення); реактив Грісса-Ілловая (суміш  $\alpha$ -нафтиламіна і сульфанілової кислоти у ацетатній кислоті) – для нітрит-йонів (рожеве забарвлення), саліцилат натрію – для нітрат-йонів (жовте забарвлення). Розрахунок масової концентрації  $\gamma$  або молярної  $c_M$  визначають за формулами:

$$\gamma = \frac{a \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л (мкг/л для } NH_3) \text{ і } c_M = \frac{a \cdot 1000}{V \cdot M}, \text{ ммоль/л,}$$

де  $a$  – концентрація визначуваної біогенної речовини за калібрувальним графіком, мг/л;  $V$  – об'єм проби, взятої для аналізу, мл;  $M$  – молярна маса відповідного йона.

### ***Органічна речовина в природних водах***

Вміст органічної речовини в природних водах відрізняє їх від штучнів розчинів. В поверхневих водах органічна речовина наведена наступними класами органічних сполук: складними вуглеводами, вільними амінокислотами, амінами, колоїдними розчинами високомолекулярних сполук – білками, гуміновими і фульвокислотами, які включають циклічні утворення і функціональні групи – пептидну у білків, гідроксильні, карбоксильні і аміногрупи – у гумусових кислот.

*Джерела органічної речовини* підрозділяються на ззовні – з водозбірної площі і внутрішні, що утворюються безпосередньо у водоймі.

*Внутрішнє* джерело органіки – це жива речовина (рослини, риби, тварини, хемосинтетичні бактерії) і продукти її розпаду і життєдіяльності (непереварена їжа, екскременти), тобто вона зумовлена безперервними і одночасними процесами утворення первинної органічної речовини та її розкладання.

*Зовні* джерела включають органіку (гумусові речовини), яку природні води вимивають з ґрунту та інші продукти розпаду і гуміфікації. Гумусові кислоти роблять воду агресивною до гірських порід, сприяють переносу мікроелементів. До цих джерел відносяться також промислові і стічні води.

Органічна речовина зазнає розпад в результаті окиснення і дії бактерій, цей процес відомий під назвою *мініралізації*. Його важливе значення в тому, що в воду повертаються біогенні елементи, необхідні для живлення водних рослин і тварин, тобто має місце їх *регенерація*. Результатом мініралізації є кінцеві продукти розпаду метан  $\text{CH}_4$  і неорганічні речовини –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{FeS}$ .

Вміст органічної речовини в природних незабруднених водах – 1,98-5,42 мг/л, в річках – до 20 мг/л, в водах з болотним живленням досягає десятків мг/л.

*Методи визначення.* Для характеристики вмісту органічної речовини у воді існують наступні характеристики:

**Окиснюваність води** – кількість міліграмів кисню, потрібного для окиснення органічних речовин, що містяться в 1 л води, мг  $\text{O}_2/\text{л}$ . Окиснення здійснюють у м'яких умовах калій перманганатом  $\text{KMnO}_4$  у кислому середовищі (при цьому окиснюються лише легкоокиснювані органічні і неорганічні сполуки) – це перманганатна окиснюваність (ПО) або калій дихроматом в концентрованій сульфатній кислоті під час кип'ятіння (окиснюються практично усі органічні сполуки, навіть важкоокиснювані) – це дихроматна окиснюваність (ДО). Визначення засновано на реакції надлишку  $\text{KMnO}_4$  (після кип'ятіння) з щавлевою кислотою і відтитруванні її залишка розчином  $\text{KMnO}_4$  і розрахунку за формулою:

$$X = \frac{[(V_1 + V_2 \cdot C(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4)) - V_3 \cdot C(\frac{1}{z} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 8 \cdot 1000}{V},$$

де  $X$  – окиснюваність води, мг  $\text{O}_2/\text{л}$ ;  $V_1$  – об'єм  $\text{KMnO}_4$ , доданий до води перед кип'ятінням, мл;  $V_2$  – об'єм  $\text{KMnO}_4$ , витрачений на титрування надлишку  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл;  $V_3$  – об'єм  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , мл;  $C(\frac{1}{z} \text{KMnO}_4)$  – молярна концентрація еквівалентів розчину  $\text{KMnO}_4$ ,  $C(\frac{1}{z} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  – молярна концентрація еквівалентів розчину оксалатної кислоти; 8 – еквівалент кисню;  $V$  – об'єм аналізованої води, мл.

**Хімічне споживання кисню (ХСК)** – це поняття, яке ототожнюється з дихроматною окиснюваністю, тобто величина, що характеризує загальний вміст у воді відновників (неорганічних і органічних), які реагують із калій дихроматом в сульфатній кислоті (1:1) в перерахунку на кисень (мг  $O_2$ /л). Окиснення органічних речовин відбувається майже цілком до  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  при використанні каталізатора  $Ag_2SO_4$ , хоча бензол, толуол, піридин та інші ароматики не окиснюються за цими умовами. Якщо вода містить хлориди, то визначення проводять без каталізатора, а в отриманні результати вносять поправку: на 1 мг  $Cl^-$  – 0,23 мг  $O_2$ , оскільки хлорид-іони окиснюються до вільного хлору. Звичайний метод визначення – титрування (після відстоювання або кип'ятіння з  $K_2Cr_2O_7$  і каталізатором) сіллю Мора (двійний сульфат амонію і двохвалентного заліза) до зміни забарвлення фенілантранілової кислоти в якості індикатора з червоно-фіолетового в зелений.

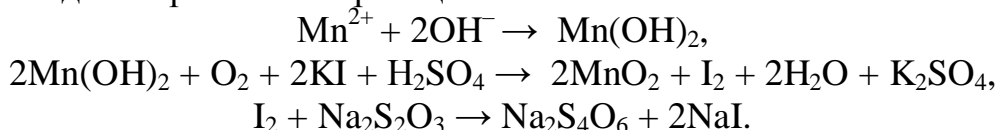
**Біохімічне споживання кисню (БСК<sub>5</sub>)** – важливий кількісний і екологічний показник стану природних водойм. **БСК<sub>5</sub>** – це кількість кисню в міліграмах, яка потрібна для окиснення органічних речовин, що містяться в 1 л води, аеробними бактеріями до  $CO_2$  і  $H_2O$  впродовж 5 діб без доступу повітря і світла.

Для життєдіяльності аеробних бактерій необхідний кисень; оскільки вони швидко розмножуються у воді з високим вмістом органічних речовин, це зумовлює зниження концентрації  $O_2$  і, як наслідок, створення гіпоксичних умов і загибель гідробіонтів.

З метою визначення БСК<sub>5</sub> аналізовану воду розбавляють (без розбавлення визначають БСК<sub>5</sub> від 0 – 6 мг) спеціальною водою, яку готують заздалегідь з дистильованої води, відстоюної 4-5 діб, додаючи на 1 л води 1 мл розчину поживних солей. Розчин поживних для бактерій солей (напр., фосфатний буфер – 8,5 г  $KH_2PO_4$  і 21,75 г  $NH_4Cl$ ; або 22,5 г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; або 0,25 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ; або 27,5 г  $CaCl_2$ ) готують розчиненням вказаних солей у воді і доведенням об'єму до 1 л. Безпосередньо перед встановленням БСК у воду додають культуру мікроорганізмів (1 мл на 1 л води) і 0,2 г натрій гідрокарбонату на 1 л води для створення рН в межах 6,8 – 7,5. БСК води для розбавлення визначають одночасно з визначенням БСК проби. БСК<sub>5</sub> води для розбавлення не має перевищувати 0,5 мг  $O_2$ /л.

Визначення БСК<sub>5</sub> проводять у 6 склянках (2 – з досліджуваною водою, 4 – з водою для розбавлення): в одній склянці з аналізованою водою і в двох з водою для розбавлення відразу визначають концентрацію розчиненого кисню, в решті – через 5 діб. Спочатку проводять реакцію осадження  $MnO_2$  за реакцією розчиненого кисню з  $MnSO_4$  і лужного розчину  $KI$ , потім розчиняють осад в  $H_2SO_4$  і відтитровують  $I_2$  розчином тіосульфата натрію  $Na_2S_2O_3$  з  $C(\frac{1}{z}) = 0,01$  моль/л в присутності розчину крохмалю

в якості індикатора. Хімічні реакції визначення:



### **Йони водню в природних водах**

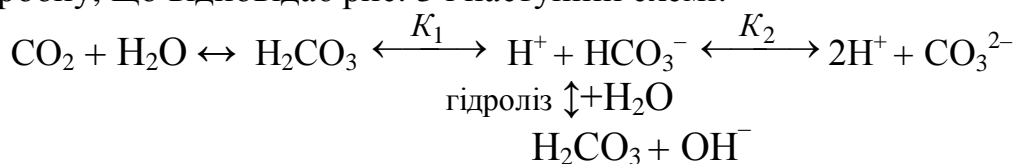
Концентрація йонів водню, яка визначає середовище природних вод, характеризується величиною водневого показника – негативного логарифма концентрації йонів водню, тобто  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ . Така форма вираження пояснюється тим, що самі концентрації йонів водню та гідроксиду надзвичайно малі, оскільки константа дисоціації води дорівнює  $10^{-14}$ :

$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ,  $K = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , тобто  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  г/л, що відповідає  $\text{pH} = 7$ , це нейтральне середовище, але при  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  г/л і  $\text{pH} > 7$  реакція води стає лужною, навпаки при  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  г/л і  $\text{pH} < 7$  реакція водного розчину – кисла.

Для формування хімічного складу вод, процесів їх очищення, створення умов для життєдіяльності водних рослин і гідробіонтів  $\text{pH}$  має велике значення. Зокрема,  $\text{pH}$  впливає на розчинність солей важких металів, їх рухливість: його зниження підвищує розчинність їх карбонатів, сульфатів, фосфатів; підвищення  $\text{pH}$  сприяє переваженню гідрокарбонатів, а при  $\text{pH} > 8$  у воді домінують карбонат-іони. Таким чином, величина  $\text{pH}$  природних вод пов'язана з процесами міграції макро- і мікроелементів та їх доступністю для засвоєння живим світом гідросфери або створення токсичних умов.  $\text{pH}$  контролює осадження із розчинів хімічних сполук і впливає на коагуляцію колоїдів. Найбільш оптимальним є  $\text{pH} = 6,7 - 8,6$ , який залежить від багатьох чинників: температури води, гідролізу солей, вмісту органічних речовин і різних форм  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , діяльності водної фауни.

*Формування  $\text{pH}$  природних вод окрім дисоціації води залежить від:*

- ❖ Відношення концентрацій карбонатної кислоти, її йонів і діоксиду карбону, що відповідає рис. 3 і наступній схемі:



Для вод з невеликим вмістом  $\text{CO}_2$  характерна слаболужна реакція; великі концентрації  $\text{CO}_2$  зменшують  $\text{pH}$ . Великий вміст  $\text{HCO}_3^-$  збільшують  $\text{pH}$ , оскільки у воді спостерігається поява йонів  $\text{OH}^-$  в результаті гідролізу згідно з вищевказаною схемою. Пам'ятати, що

- ❖ наявності органічних гумінових, гумусових і фульвокислот; збагачення води органікою, гумусом, перегноем сприяють зменшенню  $\text{pH}$  до 3,5, оскільки при розкладенні органіки, утворюється  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і органічні кислоти.

- ❖ забруднення водою важкими металами, що також зменшують  $\text{pH}$ , оскільки результатом гідролізу їх солей є кисла реакція середовища.

- ❖ забруднення атмосфери SO<sub>2</sub> і NO<sub>2</sub> і випадіння кислих дощів, що зменшує рН природних вод.
- ❖ наявність йонів лужних металів, особливо присутності соди Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> або NaHCO<sub>3</sub>, які підвищують рН до 11. Це характерно для підземних вод і пов'язано з їх підйомом і створенням випарувальних бар'єрів, що є причиною засолення ґрунтів.

*Методи визначення.* Визначають рН вод за допомогою рН-метра – це найточніший метод. Приблизно рН можна встановити універсальним папірцем за кольоровою шкалою. Відомі методи використання різних кислотно-основних індикаторів, змінюючих забарвлення при різних рН. Знаючи інтервал зміни кольору кількох індикаторів можна встановити рН води достатньо точно в об'ємі визначуваної проби до 10 мл, додавая по 1-2 краплі індикатора. Інтервали переходу і забарвлення деяких рН-індикаторів наведені у табл. 3.

**Таблиця 3 - Індикатори визначення рН**

Індикатор	Інтервал рН	Зміна кольору
Пікринова кислота	0,1 - 1,3	Безбарвний – жовтий
Кристалічний фіолетовий I	0,13 – 0,5	Жовтий – зелений
II	1,0 – 1,5	Зелений – синій
III	2,0 – 3,0	Синій – фіолетовий
Крезоловий червоний I	0,2 – 1,8	Червоний – жовтий
II	7,0 – 8,8	Жовтий – пурпуровий
Метилловий жовтий	2,9 – 4,0	Червоний – оранжево-жовтий
Бромфеноловий синій	3,0 – 4,6	Жовтий – фіолетово-синій
Метилловий оранжевий	3,0 – 4,4	Червоний – оранжево-жовтий
2,5-Динітрофенол	4,0- 5,8	Безбарвний – жовтий
Метилловий червоний	4,4 – 6,2	Червоний – жовтий
Алізариновий червоний	5,0 – 6,6	Жовтий – фіолетово-червоний
Бромтимоловий синій	6,0 – 7,5	Жовтий – синій
Фенолфталеїн	8,2 – 10,0	Безбарвний – рожевий
Тимолфталеїн	9,3 – 10,5	Безбарвний – синій
Алізариновий жовтий R	10,0 – 12,0	Жовтий – оранжево-червоний
Алізарин	11,0 – 13,0	Рожевий – фіолетовий
Фуксинова кислота	12,0 – 14,0	Яскраво-червоний – безбарвний

### *Гази у природних водах*

Встановлено, що води завжди містять розчинені гази, які класифікують за поширеністю наступним чином:

Поширені	Менш поширені	Локально поширені
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> (поверхневі води)	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, He, Ar, C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> (n=1-4) (підземні і поверхневі води)	NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HCl, HF, HBr, HI, CO (підземні води)

Окрім наведених газів вода містить мікродомішки озону O<sub>3</sub>, оксидів нітрогену N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Джерела надходження:* 1) Склад атмосфери (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, Ar).  
 2) Процеси фотосинтезу (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).  
 3) Біо- і біохімічні процеси у воді різної природи (дихання організмів – O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> і його гомологи; розкладання органічної речовини).  
 4) Хімічне окиснення (O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>).  
 5) Вулканічні виверження (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, гідрогенгалогени).  
 6) Процеси складного метаморфоза органічної речовини в донних осадах (CO<sub>2</sub>, метан CH<sub>4</sub>, етан C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, пропан C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, бутан C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>).  
 7) Процеси у глибінних шарах земної кулі, дегазація мантії і метаморфізації гірських порід (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> і його газуваті гомологи, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, HF, HBr, HI, SO<sub>2</sub>).

*Кількісний газуватий склад природних вод.* Оксиген розчиняється у воді у 2 рази краще ніж нітроген, але оскільки нітрогену у повітрі у 4 рази більше ніж оксигену, кількість нітрогену повинна перевищувати концентрацію оксигену. Експериментальні дані свідчать об однакових максимальних концентраціях цих газів. Це пояснюється хімічною природою газів, їх складом і властивостями взаємодії з водою. Так, електронна оболонка молекули оксигену, яка має подвійний зв'язок, більш рухлива і менш жорстка, ніж електронна оболонка нітрогену, в якій атоми з'єднуються тройним зв'язком. Оксиген необхідний для процесів окиснення і дихання гідро-біонтів. Нітроген, необхідний для розвитку живої речовини, безперервно бере участь у циклічних біохімічних процесах.

Концентрація діоксиду карбону дуже низька, але він необхідний для процесу фотосинтезу річкової і морської флори. Крім того, розчинений CO<sub>2</sub> надає воді сприятливий смак.

Гідрогенсульфур відноситься до токсичних газів і його скупчення у придонних шарах утворюють неможливість існування рослин, риб і водних тварин, тобто виникають мертві зони (що зараз характерно для придонних шарів Чорного моря).

Кількість розчинних газів залежить від температури: при її підвищенні концентрація газів знижується; а також від сезону, часу дня, глибини і географічного місцезнаходження водного об'єкта. На розчинність газів згідно з законом Генрі впливає тиск над розчином:  $C_{газ} = K \cdot p$ , де  $C$  – рівноважна концентрація газу в розчині;  $p$  – тиск газу над розчином;  $K$  – коефіцієнт адсорбції, який залежить від природи газу.

Дані о розчинності газів у таблиці 4.

**Таблиця 4 – Вміст газів у природних водах**

Назва газу	Вміст у воді, мг/л	Назва газу	Вміст у воді, мг/л
O <sub>2</sub>	0 – 14 (рідко 50,0)	CO <sub>2</sub>	0,1- 3-4 тис.
H <sub>2</sub> S	До 7,5, при ПДК = 1мг/л	N <sub>2</sub>	10 - 16



## Лекція 4. Відомі класифікації природних вод

### *Основні класифікації природних вод за мінералізацією*

Класифікація В.І. Вернадського хронологічно була першим намаганням створення системи оцінки природних вод (1933-1936 р.р.). За основу була прийнята величина мінералізації, тобто кількості розчинених у воді мінеральних речовин, без їх конкретного складу. Загальна мінералізація, або сухий залишок, є сумою компонентів мінеральних речовин, визначених за допомогою аналізів. Сухий залишок отримують шляхом випаровування води, її висушування до постійної маси і зважування сухого залишку, який при суворому підході характеризує вміст мінеральних і частково органічних домішок (з температурою кипіння вище за 105 °С).

**Таблиця 5 – Класифікація вод В.І. Вернадського за мінералізацією**

Клас вод	Мінералізація, г/л
Прісні	< 1,0
Солонуваті	1,0 – 10,0
Солоні	10,0 – 50,0
Розсоли	> 50

Класифікація О.О. Алекіна за мінералізацією поділяє води аналогічно Вернадському, однак ступінь мінералізації виражається в проміле і відрізняються їх діапазони:

**Таблиця 6 – Класифікація вод О.О. Алекіна за ступенем мінералізації**

Клас вод	Мінералізація, ‰
Прісні	< 1,0
Солонуваті	1,0 – 25,0
Морської солоності	25,0 – 50,0
Розсоли	> 50

Класифікації І.К. Зайцева (1945 р. та 1972 р.), поділяючи води на три класи: прісні (< 1,0‰), солоні (1,0 - 35‰), розсоли (>35‰), розподіляють їх на категорії, наприклад, прісні складаються з дуже прісних (< 0,1‰), нормально прісних (0,1-0,5‰) і твердих прісних (0,5 – 1,0‰); солоні мають теж три категорії – солонуваті (1,0 – 3,0‰), слабосолоні (3,0-10,0‰), сильносолоні (10,0-35,0‰), а розсоли – 5 категорій: дуже слабкі (35,0-70,0‰), слабкі (70,0-140,0‰), міцні (140,0-270,0‰), дуже міцні (270,0-350,0‰) і надміцні (>350,0‰) .

Класифікація М.С. Гуревича і Н.І. Толстихіна (1961 р.) ще більш подрібнена і включає 5 класів: надпрісні (< 0,1 г/л), прісні (0,01-1,0 г/л), солонуваті (1,0-10,0 г/л), солоні (10,0-50,0 г/л), розсоли (>50,0 г/л) і 12 категорій вод.

Класифікація вод згідно Комісії ЮНЕСКО представлена таблицею 7:

**Таблиця 7 – Класифікація вод Комісії ЮНЕСКО за мінералізацією**

Клас вод	Мінералізація, г/л
Прісні	< 1,0
Мінералізовані	1,0 – 3,0
Слабосолоні	3,0 – 10,0
Середньосолоні	10,0 – 35,0
Океанічні	35,0
Розсоли	> 35

**Основні класифікації природних вод за хімічним складом**

Класифікація О.О. Алекіна. Це перша класифікація *поверхневих вод*, яка і досі є найбільш вживаною в гідрохімії.

Основні принципи: 1) переваження певних йонів, яких найбільший відносний вміст в відсотках з перерахунком на кількість речовини еквівалента; 2) співвідношення між йонами.

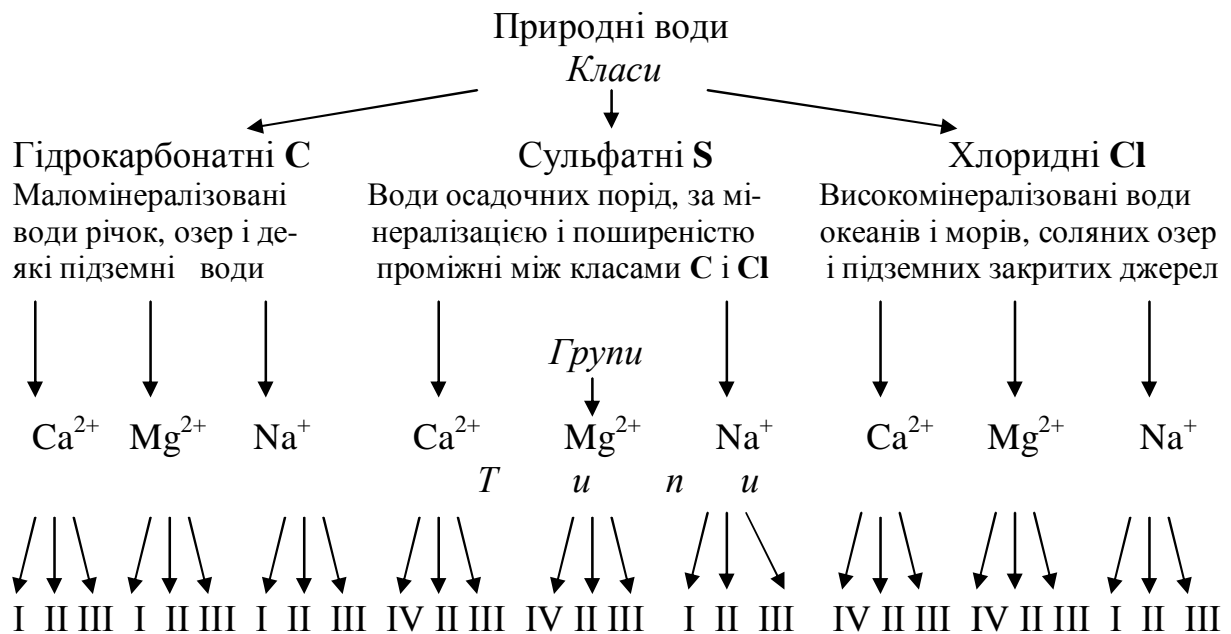


Рис. 4 – Схема класифікації природних вод за переважаючими аніонами і катіонами і відношенням між головними йонами (за О.О. Алекіним).

Як видно зі схеми природні води поділяють на класи відповідно переважаючому аніону; кожний клас підрозділяється на три групи вод – *кальцієву, магнієву і натрієву*. Кожна катіонна група розподіляє води на типи, яких існує чотири: в залежності від співвідношення йонів. *Характеристики кожного типу вод наступні:*

I тип –  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , лужні, м'які води, які утворюються при розчиненні продуктів вивітрювання вивержених порід з високим вмістом калію і натрію, а також деякі води нафтових родовищ.

II тип –  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ , води малої та помірної мінералізації (річки, прісні озера, підземні слабомінералізовані води).

III тип –  $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , або, що теж саме,  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ . Це змішані, метаморфізовані і сильномінералізовані води, які формуються при катіонному обміні і при випаровуванні (океані, моря, лимані, соляні озера, сильномінералізована підземка).

IV тип –  $\text{HCO}_3^- = 0$ , кислі води, які формуються при вивітрюванні і розробці сульфідних родовищ, при вулканічної діяльності (кратерні озера, гарячі джерела), в результаті сульфатвідновних процесів (нафтові родовища), у північних і вологих регіонах (тундрові води, води торф'яників і лісів), руднічні, болотні і промислові стічні води.

*Символічна позначка.* Практикують скорочену форму запису складу води: **клас** в залежності від головних аніонів позначають символами **C** –  $\text{HCO}_3^-$ , **S** –  $\text{SO}_4^{2-}$ , **Cl** –  $\text{Cl}^-$ ;

**групу** – від переважаючого катіона  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  у вигляді верхнього індексу (без позначки заряду);

**тип** – римською цифрою у вигляді нижнього індексу символу класу.

Наприклад, вода гідрокарбонатного класу, групи магнію, другого типу записується символами:  $S_{II}^{Mg}$ .

Ускладнення запису може бути у випадку введення до індексу іншого аніона чи катіона, вміст якого до 5% поступається концентрації головного йону у перерахунку на кількість речовини еквівалента, а також при необхідності інформації відносно

- 1) мінералізації, тоді її величина з точністю до 0,1 г/л помічається нижнім індексом;
- 2) загальної твердості, яка позначається цілими одиницями речовини еквівалентів у ммоль/л у вигляді верхнього індексу.

Наприклад, символіка  $S_{II 0,4}^{Ca, Mg 3}$  класифікує воду як сульфатного класу, кальцієвої і магнієвої груп, другого типу з мінералізацією 0,4 г/л і загальною твердістю 3 ммоль екв/л, тобто вода сульфатна кальцієва і магнієва другого типу.

Класифікація В.О. Суліна – найбільш поширена для підземних вод, оскільки складалась для вод нафтових і газових родовищ.

Основні принципи: 1) відповідно з співвідношенням йонів (аніонів і катіонів) встановлюють типи вод;

2) згідно з переважаючим аніоном визначають групи вод;

3) на основі “пальмеровських” характеристик встановлюють класи вод (класифікація Ч. Пальмера, характеристиками якої є класи  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $S_1$ ,

S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, і зараз є досить популярною і часто вживаною);

4) за рахунок переважаючого катіона виділяють підгрупу вод.

Класифікація поділяє води на 3 групи: гідрокарбонатні, сульфатні і хлоридні і 4 типи: сульфатно-натрієвий, гідрокарбонатно-натрієвий, хлоридно-магнієвий та хлоридно-кальцієвий; розподіл на класи і підгрупи наведено у табл. 8:

**Таблиця 8 – Класифікація природних вод за В.О. Суліним**

Група вод	Тип вод			
	Сульфатно-натрієвий	Гідрокарбонатно-натрієвий	Хлоридно-магнієвий	Хлоридно-кальцієвий
Гідрокарбонатна	<b>Клас А<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg	<b>Клас А<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg Na <b>Клас А<sub>1</sub></b> Підгрупа: Na <b>Клас А<sub>3</sub></b> Підгрупа: Na	<b>Клас А<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg	<b>Клас А<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg
Сульфатні	<b>Клас S<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg <b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg Na	<b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупа: Na	<b>Клас S<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg <b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg	<b>Клас S<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg <b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg
Хлоридні	<b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg Na	<b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупа: Na	<b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg Na <b>Клас S<sub>2</sub></b> Підгрупи: Ca Mg	<b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg Na <b>Клас S<sub>1</sub></b> Підгрупи: Ca Mg

Таким чином за класифікацією В.О. Суліна визначають три головних природних обстановки формування складу хімічних вод:

а) Континентальна з сульфатно-натрієвим і гідрокарбонатно-натрієвим типами вод.

б) Морська з водою хлоридного типу, яка містить  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ , а також сульфати цих металів, тобто  $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ .

в) Глибинна, яка формує воду в закритих гідрогеологічних умовах переважно хлоридно-кальцієвого типу за рахунок катіонних обмінних реакцій.

Класифікація В.О. Олександрова складено для мінеральних вод.

Основні принципи: 1) Природні підземні води розрізняють за переважаючим аніоном, кількістю 12,5%-моль екв (якщо сума аніонів, моль екв, складає 50%);

2) Класи вод поділяються на основі переважаючих катіонів.

**Таблиця 9 – Класифікація природних вод за В.О. Олександровим**

К		Л		А		С		И	
I		II		III		IV		V	
Гідрокарбонатний $HCO_3^-$		Сульфатний $SO_4^{2-}$		Хлоридний $Cl^-$		Нітратний $NO_3^-$		Змішаний $HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-$	
Групи: Ca Mg Na		Групи: Ca Mg Na		Групи: Ca Mg Na		Групи: K Na		Групи: Ca Mg Na	
<b>Розподіл вод за їх властивостями і особливостями</b>									
Води з активними йонами:				Газові води:				Термальні води:	
1. Залістисті $Fe^{3+} > 10$ мг/л				1. Вуглекислі $CO_2 > 075$ г/л				1. Теплі до 37 °C	
2. Арсенисті $As^{3+} > 1$ мг/л				2. Сірководневі $H_2S > 10$ мг/л				2. Гарячі $> 37$ °C	
3. Іодо-бромисті $I^-$ мг/л $Br^- > 10$ мг/л				3. Радоніві $Rn > 13,4 \cdot 10^3$ Бк/м <sup>3</sup>					
4. Кремністі $H_2SiO_3 > 50$ мг/л				4. Інші (азотні, метанові тощо)					
5. Інші $F^-, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Li^+, Co^{2+}$ , тощо									

Класифікація М.Г. Валяшко розглядає мінімальне число компонентів природних вод і утворювані ними рівноважні системи. Класифікація найбільш поширена для **розсолів**.

Основні принципи: 1) Головними йонами є наступні катіони:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  і аніони:  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ .

2) Розгляд найпростіших систем головних йонів у межах закономірної зміни розчинності їх солей, властивостей цих солей і ролі підлеглих йонів, які утворюють малорозчинні сполуки.

Згідно з класифікацією розрізняють 4 типи природних вод: карбонатного, сульфатного, хлоридного і кислого типів:

**Сольовий склад вод карбонатного типу**

$Na_2CO_3$	$NaHCO_3$	$Na_2SO_4$	$NaCl$
	$KHCO_3$		
$MgCO_3$	-	-	-
$CaCO_3$	-	-	-

### Сольовий склад вод сульфатного типу

-	-	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl
MgCO <sub>3</sub>	Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
CaCO <sub>3</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	-

### Сольовий склад вод хлоридного типу

-	-	-	NaCl
-	-	-	MgCl <sub>2</sub>
CaCO <sub>3</sub>	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>

### Кислотний склад вод кислого типу зон активного вулканізму або колчеданових родовищ

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HF
--------------------------------	-----	----

Четвертий тип вод відрізняється від перших трьох, які мають високі значення рН, наявністю сильних кислот і малими значеннями рН, а також невеликою стійкістю в природі, зокрема указаних вище умов існування.

### Класифікація вод залежно від рН

Таблиця 10 – Класифікація природних вод за величиною рН за А.М. Никаноровим:

Клас	рН	Тип вод
1	< 3	Сильнокислі води
2	3 - 5	Кислі води
3	5 – 6,5	Слабокислі
4	6,5 – 7,5	Нейтральні
5	7,5 – 8,5	Слаболужні
6	8,5 – 9,5	Лужні
7	>9,5	Сильнолужні

### Класифікація вод за окисно-відновними умовами

**Тип кисневих вод** (з окисною обстановкою) характеризується наявністю вільного кисню або інших сильних окиснювачів. Багато елементів знаходяться в таких водах у найвищих ступенях окиснення <sup>+3</sup>Fe, <sup>+2</sup>Cu, <sup>+6</sup>S.

**Тип відновних вод** включає два основних вида – 1) *сульфідні води*, які характеризуються наявністю дигідроген сульфід, йонів S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, концентрацією металів, які утворюють сульфід, напр., заліза, плюмбуму, міді, цинку, рН > 7, Eh < 0;

2) *гелєві води*, які містять метан CH<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup>, розчинний водень H<sub>2</sub> і

характеризуються міграцією багатьох металів в формі органо-мінеральних сполук і накопиченням важкорозчинних солей ванадію, селену, міді, урану. Відновне середовище відповідає  $Eh < 300-200$  мВ.

Таким чином, після розгляду усіх відомих класифікацій можна зробити висновок, що не існує єдиної універсальної класифікації за хімічним складом природних вод. Відповідні класифікації використовують для певних вод з заданою метою. Кожна з класифікацій має свої недоліки, а, крім того, для сучасного стану природних вод характерні компоненти антропогенних джерел, які зараз теж треба враховувати для комплексної оцінки хімічного складу вод різної природи.

### **Зображення хімічного складу природних вод**

В гідрохімії для наочного зображення даних про хімічний стан вод різного ступеню мінералізації існують наступні способи:

1. Формула Курлова – це псевдодріб, у чисельнику якого представлені аніони в %-екв у порядку зменшення, у знаменнику – катіони в такому ж порядку, причому йони, що містяться в кількості менш як 10 %-екв в формулу не входять, а концентрації (%-екв) округляють до цілих чисел. Запис має додаткові дані: ліворуч від дробу зазначають

а) концентрацію газів,  $p$  (г/л);

б) активних елементів (звичайно мікроелементів) за їх вмістом, що не є меншим за найнижчі норми, які відрізняють звичайні води від мінеральних,  $p$  (г/л);

в) мінералізацію води  $M$  (у грамах до десятих часток грама); праворуч від дробу записують температуру  $T$  (°C) і дебіт  $D$  (л/с, л на добу, або м<sup>3</sup> на добу) у загальному вигляді:

$$pM \frac{C_{\text{аніонів}}}{C_{\text{катіонів}}} T, D; \quad \text{наприклад, } \text{CO}_2 1,4 M_{2,1} \frac{\text{HCO}_3 60 \text{ Cl } 20 \text{ SO}_4 15 \text{ NO}_3 5}{\text{Ca } 50 \text{ Na } 37 \text{ Mg } 13} T_{38} D_9,$$

яка розшифровується так: гідрокарбонатно-хлоридно-кальцієво-натрієва вода природного джерела загальної мінералізації 2,1 г або 2100 мг/л вміщує діоксид карбону 1,4 г/л, з температурою 38°C і дебітом 9 л/с згідно з даними хіманаліза має аніони  $\text{HCO}_3^-$  – 60 %-екв,  $\text{Cl}^-$  – 20 %-екв,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 15 %-екв і  $\text{NO}_3^-$  – 5 %-екв і катіони  $\text{Ca}^+$  – 50 %-екв,  $\text{Na}^+$  – 37 %-екв і  $\text{Mg}^+$  – 13 %-екв.

2. Таблиця запису даних аналізу проб води, де мають бути наступні відомості:

а) назва об'єкту і його місцеположення;

б) дата відбору проби;

в) візуальні спостереження про кольоровість домішки, наявність піни, запаху, плівки на поверхні води і т.д.

г) результати хімічного аналізу з точністю до 1%, тобто до трьох значущих цифр, наприклад, концентрацію визначуваного йона 1,285 мг/л записують як 1,29 мг/л, а вміст іона 35,872 мг/л буде мати вигляд 35,9 мг/л.

Результати хімічного аналізу прийнято приводити у трьох формах: масова концентрація (мг/л), молярна концентрація еквівалентів (ммоль/л); відсоток кількості речовини еквівалента, тобто відсоток еквівалентів %-КРЕ (%-екв);

д) результати бактеріологічного аналізу, тобто характеристику забруднення води патогенними і непатогенними мікроорганізмами.

Бактеріологічні показники визначають за чисельністю коліфагів або чисельністю лактопозитивних кишкових паличок в 1 л води.

Кишкова паличка – це мікроорганізм, який живе у шлунку людей та тварин і взятий окремо не є шкідливим, однак при наявності у воді може бути причиною розвитку хвороботворних бактерій. За нормою в 1 л питній воді не має міститися більш 3 бактерій такого виду, що визначає **колі-індекс** води. Також існує такий критерій бактеріологічного забруднення як **колі-титр** – це обернена величина колі-індекса, тобто кількість мілілітрів води, в якій міститься 1 кишкова паличка з нормою не більш 333 мл.

Оцінка води за бактеріологічними показниками наведена у табл. 11.

**Таблиця 11 – Критерій бактеріального забруднення води**

Оцінка води	Колі-індекс
Дуже чиста	< 3
Чиста	3-1000
Задовільної чистоти	1001-10 <sup>4</sup>
Забруднена	10001-5·10 <sup>4</sup>
Брудна	50001-10 <sup>5</sup>
Дуже брудна	>10 <sup>5</sup>

3. Графічне зображення складу води у радіальних (рис. 5) чи поздовжніх координатах (рис.6), у вигляді діаграм – трикутників Фере для аніонів і катіонів (рис. 7), круга, квадрата і прямокутника Н.І.Толстихіна (рис.8-9).

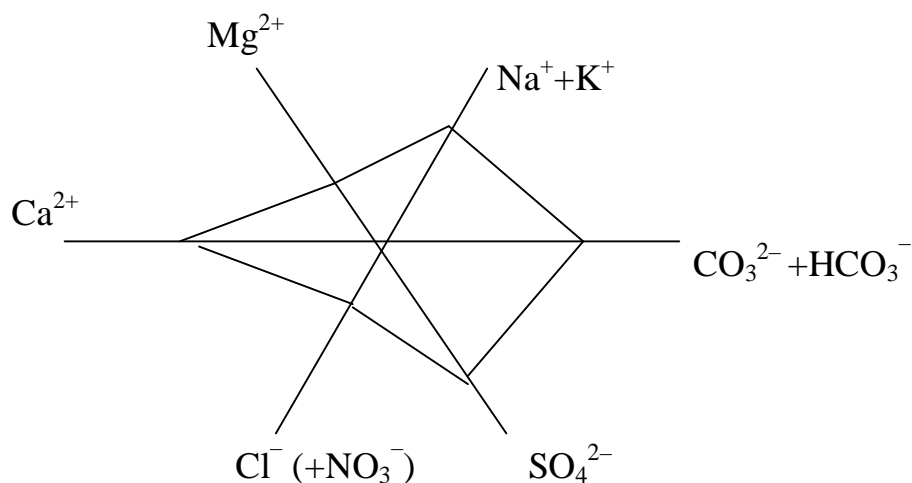


Рис. 5 – Склад води в радіальних координатах (діаграма-трояндр)



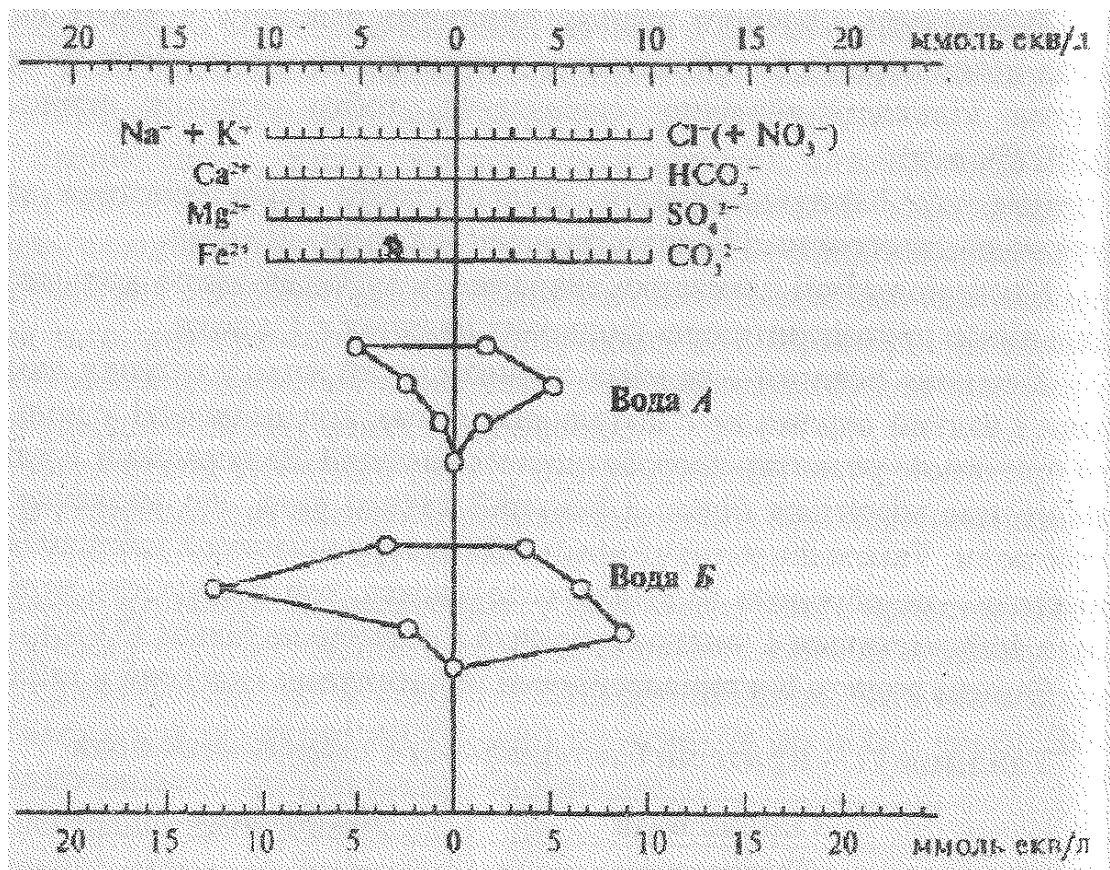


Рис. 6 – Склад води в радіальних координатах (діаграма-троянда)

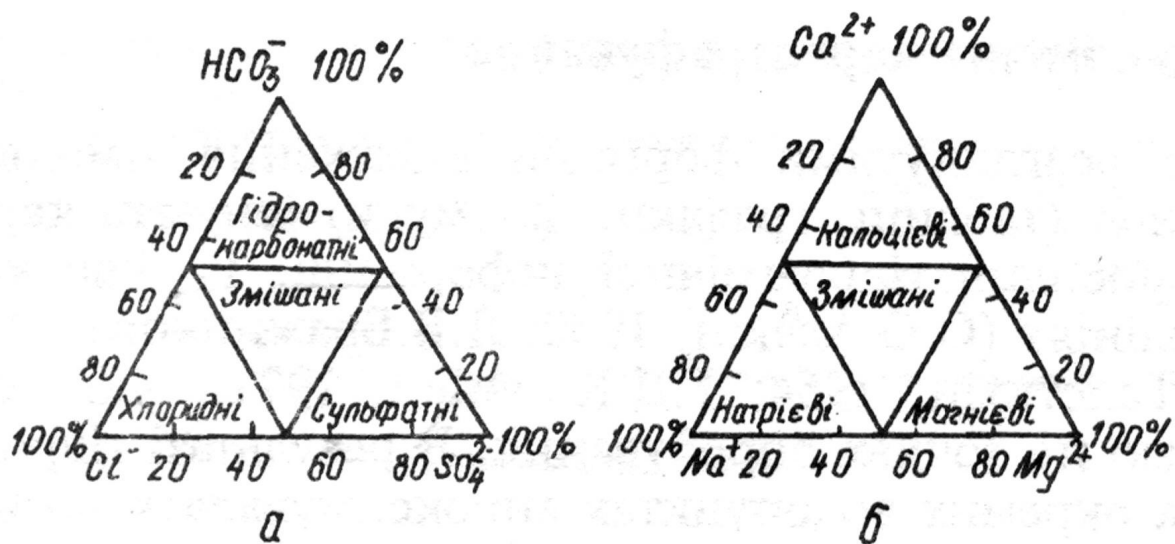


Рис. 7 – Трикутники Фере а) для аніонів; б) для катіонів.

Концентрація іонів на сторонах трикутників виражається у відсотках кількості речовини еквівалента. На стороні трикутника відкладають концентрацію кожного з йонів, із даних точок проводять у напрямі протилежної сторони пряму, яка паралельна третій стороні трикутника. Точка на перетині двох проведених ліній визначає тип води.

Існує і кругове зображення складу природних вод – кругова діаграма Н.І. Толстихіна: коло поділяється навпіл, перша половина характеризує склад аніонів, а друга – катіонів у відсотках кількості речовини еквівалентів, кожен з йонів графічно зображується сектором круга, індексованим штриховкою або кольором. Діаметр круга відповідає загальній мінералізації води.

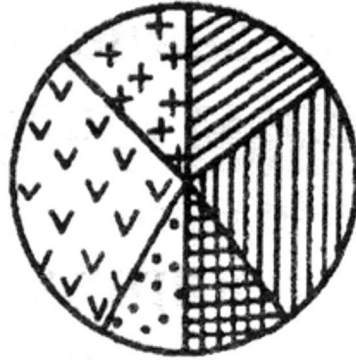


Рис. 8 – Графік-круг Н.І.Толстихіна.

Найбільш поширений у гідрохімічній практиці графік-квадрат, сторони якого відповідають концентраціям катіонів (верхня і нижня) і аніонів (бокові), у %-екв. Зверніть увагу на зміну концентрацій у зворотних напрямках.

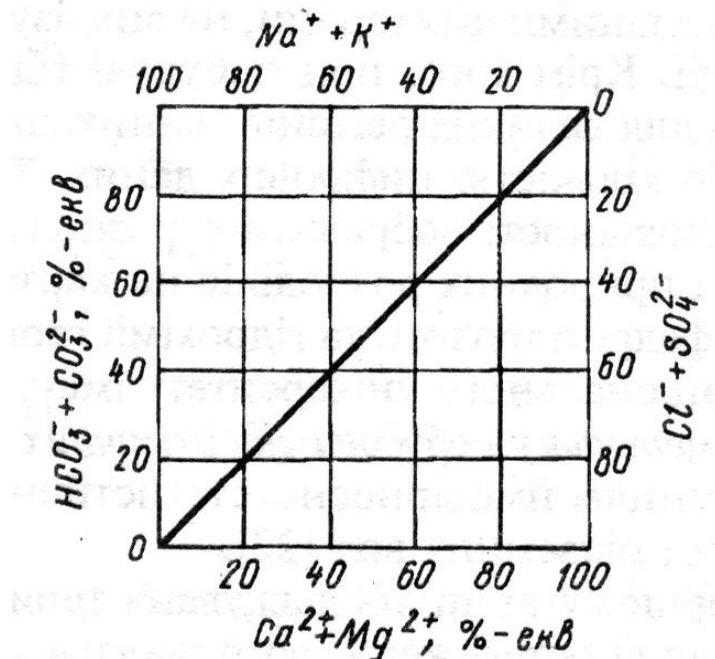


Рис. 8 – Графік-квадрат Н.І.Толстихіна.

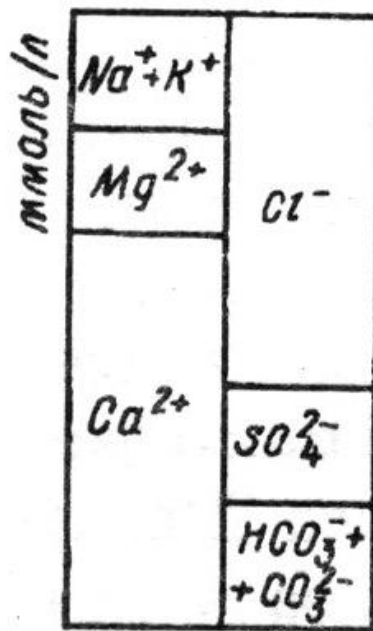


Рис. 9 – Діаграма-прямокутник складу води.

У випадку діаграми-прямокутника, кожна половина якого відповідає складу аніонів і катіонів, у ммоль/л, концентрація йонів наочно зображується меншими прямокутниками, які помічають кольором або штриховкою.

## РОЗДІЛ II. ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ КОМПОНЕНТІВ ГІДРОСФЕРИ

### Лекція 5. Види природних вод. Водні ресурси України

До основних видів природних вод нашої планети відносяться:

**1. Атмосферні опади** – дощ, сніг, роса, іній, град, туман, формування яких починається з процесів випаровування води – необхідної ланки колообігу води, і з захоплення аерозолів атмосферної вологи і аерозолів хімічних компонентів: пилоподібних мінеральних частинок земної кори за рахунок еолової ерозії, високодисперсних частинок солей з поверхні води і льоду планети, пилюватих і газових продуктів вулканічних вивержень та землетрусів, космічного пилу, продуктів атмосферних електророзрядів, а також газопилових викидів антропогенного походження.

Встановлена дуже мала мінералізація води хмар (до 5 мг/л), переважаючими аніонами є  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , катіонами –  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Хімічний склад опадів залежить від характеру місцевості, де вони формуються: середня мінералізація опадів приморських і промислових районів вище ніж

степових і лісових. Однак цей вид природних вод має саму нижчу мінералізацію і відноситься до м'яких вод. Від інших видів вод опади відрізняються також характером домінуючих йонів, величиною рН і вмістом органічної речовини. В атмосферних опадах до 20-25% кількості речовини еквівалента складають йони біогенного походження ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ).

В Україні опади зони мішаних лісів мають підвищену кількість кисню, а степових зон – сильну кислотну агресивність внаслідок високого вмісту сульфатів. В порівнянні з іншими видами вод всі ці показники (кислотна агресивність, рН, окиснювальна здатність, вміст біогенних речовин і загальна мінералізація) є значно меншими.

**2. Річки** – водні об'єкти, які належать до поверхневих вод. У водному фонді України річковий стік становить у середньому 83,5 млрд  $m^3$ , причому розподілений нерівномірно: 70% припадає на Південно-Західний економічний район, що становить 44% території, а 30% – на Донецько-Придніпровський і Південний райони (55% території).

Україна належить до держав з низьким рівнем водозабезпеченості. За запасами місцевих ресурсів річкового стоку на душу населення Україна посідає одне з останніх місць у Європі, так якщо на 1 мешканця України припадає 1 тис.  $m^3$  води, то в Європі – 4,6 тис  $m^3$ . В Україні 3039 річок завдовжки понад 10 км, 22000 малих річок. Тільки 4% річок України несуть свої води до Балтійського моря, основна маса води рухається до Чорного і Азовського морів.

Основні особливості річок, які впливають на хімічний склад їх вод і гідрохімічний режим, наступні:

1. Формування складу води в поверхневих шарах земної кори.
2. Залежність складу води і водного режиму від кліматичних і погодних умов, його швидка мінливість від гідрометеорологічних факторів.
3. Постійна взаємодія вод з мулом і атмосферою.
4. Постійна зміна води в руслі, що обмежує випаровування і взаємодію з породами.
5. Постійний обмін речовин з рослинами і водними тваринами, які впливають на склад води, однак і самі не можуть існувати без води. Тільки верблюд і одужна міль отримують воду метаболічним шляхом, окиснюючи жири свого організму.
6. Постійна присутність газів атмосферного походження.

Мінералізація вод річок невелика, за її величиною поділяють річки на 4 типи (за О.О.Алекінім):

- I. Річки з малою мінералізацією до 200 мг/л.
- II. Річки з середньою мінералізацією 200 - 500 мг/л.
- III. Річки з підвищеною мінералізацією 500 - 1000 мг/л.
- IV. Річки з високою мінералізацією >1000 мг/л.

Для річок України характерна середня мінералізація і гідрокарбонатно-кальцієвий або гідрокарбонатно-кальцієво-магнієвий склад. Типовий порядок розташування йонів відповідає послідовності:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . В річкових водах присутні мікроелементи: Br, I, Cu, Pb, Co, Ag, Mn, Ni, Mo, W, Zn в концентраціях 10-30 мкг/л.

Органічна речовина річок представлена різними гуміновими сполуками і змінюється в межах 15-18 мг/л щодо О.

Біогенна речовина присутня у вигляді нітратного (в межах десятих часток мг N на л), нітритного (соті частки мг N/л) і амонійного (не більш 1,5 мг/л) нітрогена, неорганічних сполук фосфора (0,1- 0,5 мг/л щодо P), силіція (до 5 мг/л).

Мікрокомпоненти річок України складають 20-30 мг/л бром, понад 10 мг/л іоду, (обидва показники для річок морського басейну Чорного і Азовського морів), до 14 мкг/л міді, у середньому 10 мкг/л цинку, 1,5-20 мкг/л хрому.

Газовий склад вод річок залежить від сезону, найбільша концентрація діоксиду карбона і кисню – 10-20 мг/л і 10-12 мг/л, відповідно.

Також сезонними є концентрації йонів водню, так рН взимку становить 6,8-7,4, збільшуючись влітку до 8,2.

**3. Водойми природного і штучного походження** – це гідрооб'єкти, на відміну від річок – відкритих систем, є замкненими або напівзамкненими системами. До природних водойм відносять озера, а водосховища і ставки це штучні гідроспоруди.

**Водосховища** характеризуються слабкою проточністю і великим об'ємом води, а також наявністю різноманітних інженерних споруд для розподілу водних ресурсів. В Україні 748 водосховищ, об'ємом понад 1 млн м<sup>3</sup> кожне і близько 20 тис. озер.

Однак створення водосховищ, окрім їх цільової необхідності (зрощення, водопостачання, рішення транспортних і енергетичних питань у зволжених зонах, розвитку рибного господарства) має і масу гідрологічних і екологічних проблем. Так, будова водосховищ і каскадів гідроелектростанцій на Дніпрі зумовило спрямлення його русла, зменшення у 10 разів швидкості течії і процесів самоочищення, забруднення води гниючими органічними рештками стоячих вод і її “цвітіння” (чому сприяють посилені прогрів води, підвищення біогенних речовин нітрогену і фосфору, слабкий водообмін), зникнення цінних порід риб, що віддавали перевагу швидкій течії. Встановлено, що у водосховищах Кременчуцької і Канівської ГЕС накопичуються радіонукліди.

**Мінералізація** більшості водосховищ характеризується низької і помірної величинами, а також неоднорідністю: в горизонтальному напрямку має сезонний характер.

Їх йонний склад залежить від зональності: у лісових і лісостепних зонах переважають гідрокарбонатні води, у південних степу і лісостепу – сульфатні, у напівпустелях – хлоридно-сульфатні. Катіонний склад водосховищ України відповідає ряду:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ .

Газовий склад визначається вмістом кисню і діоксида карбону, які залежать від біохімічних процесів і фотосинтезу, а температурний режим зумовлює їх сезонні і добові коливання.

В свою чергу, концентрації  $\text{CO}_2$  пов'язані з сезонною зміною рН – максимальної влітку (до 9,7) і мінімальної взимку (до 7,0).

**Озера** поділяють за характеристикою проточності на а) проточні, в яких має місце приплив і відтік поверхневих і підземних вод; б) безстічних, які не мають відтоку, лише приплив; в) озера проміжного типу – відтік яких має сезонний характер.

За величиною мінералізації вода деяких озер близька до дощової, тобто дуже низька (прісні озера проточного типу, мінералізація до 1 %), може мати середні значення як річкова, але також може досягати високих (до 350 г/л) величин – це солонувати озера проміжного типу (до 25 %) і безстічні соляні (>25 %).

В Україні прісні озера представлені а) Шацькими озерами межиріччя Західного Бугу і Прип'яті: мінералізація їх вод невелика, реакція слаболужна; б) придунайськими заплавленими озерами Одеської області, які мають лиманне походження: їх мінералізація підвищена і досягає аж 390 мг/л, для них характерні середні концентрації біогенних речовин. Склад озерних вод України гідрокарбонатно-кальцієвий.

*Хімічний склад води прісних озер* 1) має однаковий порядок розподілу головних йонів як і у річок:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ;

2) характеризується неоднорідністю за акваторією і глибиною;

3) залежить від біохімічних процесів, створюючи вертикальну гідрохімічну зональність – **стратифікацію**.

*Газовий склад* озерної води складають гази повітряного походження –  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  і біохімічної природи –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , які утворюються у придонних шарах при розкладанні органічних речовин. Режим кисню залежить від розмірів і глибини озер, фізичних чинників (температури і тиску), сезону і сезонних біологічних процесів, а для мілких озер влітку встановлені також добові зміни складу газів, в т. ч. і кисню.

В сучасній літературі соляні озера мають назву мінеральних і за своїм походженням підрозділяються на *морські* (релікти морів, затоки, лимани, які відшнурувались від моря) і *материкові*, живлення яких існує від річок і підземних вод.

Солоні озера Криму і озера-лимани Причорномор'я в Україні завжди використовувались для видобування солі і у бальнеології через лікувальні властивості мулистих грязей.

*Хімічний склад води солонуватих озер* за аніонами хлоридно-сульфатний або сульфатно-хлоридний, за катіонами – магнієво-натрієвий.

*Хімічний склад вод соляних озер* – це галіти калію, натрію, магнію; кристалогідрати, подвійні і змішані солі – сульфати, карбонати і гідрокарбонати.

**4. Моря і океани.** Величезний об'єм водної маси морів і океанів в порівнянні з іншими частинами гідросфери зумовлює інертність зміни розчиненої маси солей за часом. Наявність водообміну між окремими зонами Світового океану, який здійснюється складною системою вертикальних і горизонтальних рухів, створює умови для змішування і сприяє хімічній однорідності складу води. Хімічний склад морської і океанічної води визначають наступні групи речовин:

1) *Головні компоненти* основного сольового складу  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  і борат-аніони.

2) *Мікрокомпоненти*, тобто хімічні елементи, концентрація яких не перевищує 1 мг/л. Умовно їх підрозділяють на 2 групи: стабільні – катіони  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  й аніони  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HAsO}_4^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , та ін.; природні і штучні радіоактивні елементи –  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ , уран у формі розчинених уранілкарбонатних комплексних йонів  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  і торій, які утворюють ізотопи з різною тривалістю життя. Присутність радіоактивних елементів утворює природний радіоактивний фон океану 11,1 Бк/л, що у 40 разів менш радіоактивності осадових порід на материках. Треба помітити, що вміст мікроелементів у морській і океанічній воді досить незначний.

3) *Органічні речовини*, які існують у водах Світового океану в різних формах – розчиненої, колоїдної і завислої.

4) *Біогенні речовини* – неорганічні сполуки нітрогену, фосфору і силіцію, які лімітують фотосинтез і стимулюють розвиток фітопланктону. Нітроген наведен амонійним, нітратним і нітритним йонами, силіцій – у вигляді метасиліцієвої кислоти  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , ортосиліцієвої –  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , колоїдних частинок аморфного кремнезему  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , фосфор – усіма йонами фосфорної кислоти і органічним фосфором:

$$P_{\text{ЗАГ}} = P_{\text{орг}}^{\text{зав}} + P_{\text{неорг}}^{\text{зав}} + P_{\text{орг}}^{\text{розч}} + P_{\text{неорг}}^{\text{розч}}$$

5) *Газовий склад вод Світового океану* – це розчинені гази, що потрапляють з атмосфери –  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ , а також мікродомішки –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , і гази біохімічного продуцирування –  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  і інші вуглеводні.

Дослідженнями морів встановлено, що для північних морів характерна висока насиченість киснем, напр., для Білого моря до 100%, Карського – 117%, Чукотського – 130%. Однак у південних морях, незважаючи на добру аерацію, яку створює вітрове перемішування, і

активний фотосинтез, формуються поширені придонні зони, які збіднені на кисень.

В Україні істотне гноблення кисневого режиму встановлено для Азовського моря. Ще гірше ситуація для Чорного моря, де динаміка розчинних газів створює сульфургідрогенні глибинні зони з концентрацією  $H_2S$  від 0,19 мг/л на горизонті 200 м і до 11,5 мг/л на глибині 1500 м. Вміст кисню в поверхневих шарах Чорного моря досягає 80-120%, а для Азовського в вегетаційний період – до 200%, але очевидно зменшення їх різноманітності і знищення кормових запасів промислових риб.

**Сольовий баланс.** Йонний склад океанської і морської води, вод прісних і соляних озер формується не лише під впливом приток, а і як результат рухливої рівноваги між усіма прибутковими і видатковими складовими, що визначає сольовий баланс, який відповідає поширеній формулі О.О. Альокіна:

$$S_{\text{ПР}} + S_{\text{АТ}} + S_{\text{ГР}} + S_{\text{МАНТ}} + S_{\text{РОЗ}} = S_{\text{СТ}} + S_{\text{ЕОЛ}} + S_{\text{Ф}} + S_{\text{ОСАД}} + S_{\text{АДС}}$$

де  $S_{\text{ПР}}$  – солі, привнесені притоками;  $S_{\text{АТ}}$  – солі, привнесені атмосферними опадами і пилом;  $S_{\text{ГР}}$  – солі, привнесені ґрунтовими водами;  $S_{\text{МАНТ}}$  – солі, які привнесені з продуктами дегазації мантії;  $S_{\text{РОЗ}}$  – розчинені солі осадів і порід дна озера, моря, океану;

$S_{\text{СТ}}$  – солі, винесені стоком;  $S_{\text{ЕОЛ}}$  – солі, винесені вітром з водної поверхні за бризками і випаровуванням;  $S_{\text{Ф}}$  – солі, втрачені при фільтрації і просочуванні мулів і порід;  $S_{\text{ОСАД}}$  – солі, які випали в осад ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , сполуки феруму і силіцію, бура  $Na_2B_4O_7$ , боронатрокальцит,  $CaO \cdot Na_2O \cdot 3B_2O_3 \cdot 6H_2O$ );  $S_{\text{АДС}}$  – втрати солей при адсорбції зависями і донними осадами.

Ліва частина рівняння – прибуткова, а права – видаткова, їх елементи формують сольовий баланс з урахуванням як зовнішніх факторів (материковий приток, надра планети, атмосфера), так і всіх хімічних, біохімічних, фізичних процесів, які діються у водній масі.

**Особливості методів аналізу морської води.** Як об'єкт хімічного аналізу океанічна і морська вода мають такі властивості, як висока мінералізація (до і більш 35 г/л); слаболужна реакція середовища ( $pH = 7,6-8,4$ ); незначний вміст завислої і біогенної речовини; низька концентрація мікроелементів. Ці особливості висовують специфічні вимоги до аналізу морських вод, наприклад, висока солоність ускладнює багато визначень при гідрохімічних дослідженнях. Для обліку солоності при колориметричних визначеннях складових морської води готують стандартні розчини не на дистилаті, а на морській воді з тієї же величиною солоності. Визначення мікрокомпонентів також затребує додаткових операцій: екстракції і концентрування. Навіть реактиви кваліфікації “особливої чистоти” підлягають додатковому очищенню, а при виконанні звичайного аналізу визначення компонентів основного сольового складу треба особливу увагу приділяти чистоті і якості посуду.



Таким чином, аналітична хімія морської води потребує найсучасніших високочутливих фізико-хімічних методів: атомно-абсорбційної спектрофотометрії, нейтронно-активаційного аналізу, капілярної газорідинної або тонкошарової хроматографії, флюоресцентної спектроскопії.

**5. Підземні води** – особлива категорія вод, які залягають нижче поверхні землі на різних глибинах у земній товщі. Хімія підземних вод вивчається не тільки гідрохімією, а також геохімією, гідрогеологією, біогеохімією. Це пов'язано з особливими умовами їх формування: складом підземних порід, ступеням їх дисперсності, фізичного стану води, яка може бути гігроскопічною вологою, плівкою природи, капілярною рідиною, а також у капельно-струмневому стані значної потужності у вигляді води тріщинних зон або водоносних шарів.

Підземні води мають особливі властивості:

1. Різноманітність хімічного складу, так встановлено підвищений вміст нехарактерних для поверхневих вод йонів –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , радіоактивних елементів, а також газового складу, напр., величезні концентрації радону,  $\text{CO}_2$ , метану та ін.

2. Широкий діапазон зміни мінералізації від десятків мг/л (характерних для прісних вод) до 650 г/л (концентрації розсолів).

3. Відсутність залежності хімічного складу води від сезону.

Підземні води поділяють на *грунтові* і *напірні*, також виділяють *мінеральні води*. Відносно джерела води відомі *фільтраційні*, *конденсаційні* і *ювенільні* води. За глибиною залягання розрізняють за класифікацією Ігнатовича *верхні*, *середні* і *нижні* води.

*Грунтові води* – це води першого від поверхні води водоносного пласта, який залягає на витриманому водоупорі, вони характеризуються відсутністю напору, а рівень вод в свердловинах визначається глибиною їх знаходження і залежить від гідрометеофакторів: у дощовий сезон він зростає, а в засушливу пору – знижується.

Для ґрунтових вод характерні: а) зв'язок з річками; б) різноманітна мікрофлора (сапрофіти, бактерії гниття); в) підвищений вміст токсичних газів ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ); швидка забрудненість під впливом антропогенних чинників (мінеральних добрив ґрунту, пестицидів, нафтопродуктів і ін.).

Формування ґрунтових вод йде у двох зонах:

❖ Вилуговування – областях помірного і надлишкового зволоження та активного дренажу; аніонний склад –  $\text{HCO}_3^-$  або  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$  для півдня; катіонний склад –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

❖ Континентального засолення – областях аридного клімату пустель, полупустель і сухих степів. Хімічний склад вод такої зони більш різноманітний – прісні, солонувати і солоні води наступних типів:  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ .

В межах території України виділено 47 однорідних гідрохімічних полів, які характеризуються певним хімічним складом ґрунтових вод порід четвертинного віку і для кожного існує гідрохімічна інформація у вигляді статистичної оцінки за складом головних йонів.

*Напірні води (міжпластові)* – це води, які містяться у водопроникних пластах, перекритими знизу й зверху водотривкими породами і які мають напір за рахунок гідростатичного тиску і тиску товщі гірських порід від поверхні землі до водоносного пласта. Сverdловини таких вод фонтанують.

*Хімічний склад:* прісні – з загальною мінералізацією до 0,1 %, низьким мікроелементним складом і газами повітряного походження; солонувати (до 10 %), які вміщують атмосферні гази і гази мікробіологічного генезису ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ ); солоні (до 35 %) і розсолні (>35 %, іноді до 600 г/л, найбільш мінералізованою на планеті є підземна вода свердловини Північно-Американської платформи Бей-Сіті – 642 г/л), у двох останніх переважають катіони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$  і аніони  $\text{Cl}^-$ , а також мікроелементи – галогени, лужні і важкі метали та радіоактивні елементи.

В Україні встановлено 59 однорідних гідрохімічних полів підземних вод у дочетвертинних відкладах з певним хімічним складом.

*Мінеральні* – це загальноприйнята і умовна назва природних вод, які внаслідок специфічних хімічних і фізичних особливостей складу мають лікувальні властивості для організму людини.

Їх мінералізація різноманітна – від слабкої до міцнорозсолної; розрізняють води за величиною вміста  $\text{CO}_2$  (напр., слабковуглекислі, сильновуглекислі і т.д.),  $\text{H}_2\text{S}$  (слабкосульфідні, міцні сульфідні і т.д.), радону (слабко радонові, радонові, високорадонові); важливим для цих вод є вміст фізіологічно необхідних мікроелементів, рН (від сильнокислої до лужної), температура і радіоактивність. Мінеральні води використовують для ванн і питного застосування.

Мінеральні води України представлені вуглекислими водами Карпат; сульфідними водами Волино-Подільського артезіанського басейну; залізістими і арсенистими водами с. Келечина і с. Кваси Рахівського району, відповідно; водами з високим вмістом органічної речовини (м. Трускавець); радоновими джерелами Українського кристалічного масиву.

*Фільтраційні* – підземні води, походження яких обґрунтовано проникненням в товщу землі поверхневих вод.

*Конденсаційні* – підземні води, утворювання яких базується на процесі конденсації з водного пару в фізичних умовах температури й тиску підземних горизонтів.

*Ювенільні* – підземні води, які утворюються з парів, що надходять з глибинних надр.

*Верхні* – підземні води активного водообміну, які знаходяться вище місцевого базису ерозії, дреноються річками, сприйнятливі до впливу кисню і фільтраційних поверхневих вод.

*Середні* – підземні води утрудненого водообміну середніх глибин.

*Нижні* – відносно застійні і ізольовані від впливу поверхневих вод підземні води, особливою властивістю яких є постійний хімічний склад, зміни якого залежать тільки від геологічного часу.

**6. Глеєві води.** Термін “глеї” прийшов в науки про Землю з української мови. Здавна так називали сизий ґрунт озерного і болотного дна.

Академік Г.Н. Висоцький (1865-1940) виділив у ґрунті особливі горизонти сизого і зеленуватого кольору, для яких характерні сполуки  $Fe^{2+}$  і відновне середовище. Оглеєння виникає там, де розкладення рослинних залишків йде без доступу вільного кисню, тобто в анаеробному середовищі. У ґрунті синтезуються мікроорганізмами  $CO_2$ , метан, водень (головні гази глеєвого середовища), гідросульфур, гумінові кислоти, фульвокислоти і різноманітні органічні речовини за рахунок відняття кисню у мінеральних сполук.

О.І. Перельман встановив, що глеєві ґрунти характерні для боліт вологих тропіків, тундри, тайги, солончаків і боліт пустель і степу, а також глибоких горизонтів пластових вод, де розвиваються гідрохімічні явища.

Найбільш ефекти оглеєння виражені в породах червонокольорової формації, де виникають зелені, сірі, білясті плями, тобто пістряве розмалювання. Глеєві підземні води переробили осадові формації, наприклад, карбонатну, що дало мало- та безкисненні води.

Окиснювально-відновні умови вод прийнято характеризувати величиною особливого показника – окиснювально-відновного потенціалу  $Eh$ , який вимірюється у вольтах,  $V$ . Окиснювально-відновний потенціал характеризує співвідношення між окисниками і відновниками, вміст органічних сполук, кисню, інтенсивність розкладання органічних решток.  $Eh$  може бути негативним і позитивним. У першому випадку система належить до більш відновлювальної, ніж стандартна ( $Eh = 0$ ), у другому – більш окисненою, ніж стандартна воднева система. Таким чином, глеєві води мають  $Eh$  нижче 0, місцями до  $-500$  мВ і в них розвиваються відновні процеси.

## РОЗДІЛ III. ПРИКЛАДНА ГІДРОХІМІЯ

### Лекція 6. Сучасні методи дослідження стану води в гідрохімії

**Загальні методи гідрохімії.** У залежності від доступності досліджуваної води розрізняють **дистанційні і контактні** методи аналізу.

Дистанційні методи здійснюються на відстані з передачею результатів у вигляді сигналів. Вони вимагають як простих пристосувань, так і

складної апаратури, спеціальних станцій, майданчиків, які оснащені зондами, роботами, бурильними установками. Ці методи також широко застосовуються в гідрометеорології (радіозонди, гео- і гідроакустика), космонавтиці (космічні супутники і станції), медицині (зондування органів, ультразвукові дослідження, забір проб тканин), геології (зонд каротажний для свердловин).

У гідрохімії за допомогою оптичних методів, спектрального аналізу, зондів, ракетної й авіатехніки встановлюють вміст забруднюючих речовин, пилу, радіонуклідів у гідросфері, а також вологи у земній атмосфері. Дистанційні методи незамінні при аналізі води: визначенні температури, солоності води, глибини, сили шторму.

Дані дистанційного зондування Землі досить інформативні при аналізі опадів. Так, на зимових космічних фотознімках земної поверхні в районах населених пунктів і промислових зон на фоні снігового покриву чітко видно ареали забруднення снігу у результаті переносу повітряним шляхом і поверхнею забруднюючих речовин. Тон зображення корелюється з підсупутниковими дослідженнями ступеня забруднення снігового покриву. Дані дистанційного контролю такого роду використовуються для конкурування районів інтенсивної антропогенної діяльності при ландшафтно-гідрохімічних дослідженнях. Останнім прикладом застосування дистанційного методу є відкриття слідів колишньої води на Марсі двома американськими міжпланетними космічними станціями в 2004 р.

Контактні методи більш поширені і багатогранні. Вони включають визначення органолептичних показників води, візуальне виявлення за допомогою індикаторів, безпосередній добір проб і їхній якісний і кількісний аналіз.

За принципом дослідження методи, застосовувані в гідрохімічних дослідженнях, класифікуються, як хімічні, фізико-хімічні, фізичні, біологічні, калориметричні, математичні.

По суті хімічні – це класичні аналітичні методи, що традиційно включають **якісний і кількісний аналіз**.

**Органолептичний метод** – різновид якісного аналізу за допомогою органів почуттів: нюху, зорового сприйняття і смаку. За специфічним запахом можна встановити наявність аміаку ( $\text{NH}_3$ ), гідрогенсульфуру ( $\text{H}_2\text{S}$ ), хлору, фенолу у воді. Про методики визначення органолептичних показників води буде обговорено далі.

**Індикаторний метод** – також якісний спосіб визначення стану води за зміною забарвлення індикаторів, напр., універсальний індикатор синіє при появі аміаку; папір, просочений розчином  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , чорніє в присутності  $\text{H}_2\text{S}$ , кислі води забарвлюють паперовий універсальний індикатор в рожевий колір.

**Якісний аналіз** води вирішує задачу встановлення її складу, у зв'язку з чим проводиться 1) елементний аналіз, напр., встановлення з яких хімічних елементів складається сухий залишок; 2) йонна ідентифікація, напр., встановлення простих йонів,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , складних і комплексних йонів, напр.,  $\text{NO}_2^-$  і  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ , відповідно.

**Кількісний аналіз** – розділ аналітичної хімії, задачею якого є визначення маси, концентрації, будь-якої кількісної характеристики, встановлення кількісних співвідношень складових частин розчинених речовин у воді.

Хімічні методи кількісного аналізу, використовувані в гідрохімічних дослідженнях, розроблені фундаментальною аналітичною хімією і класифікуються як:

**Гравіметричний** – застар. ваговий аналіз, пов'язаний зі встановленням маси; метод забезпечує максимальну точність, тому що сучасні аналітичні терези дозволяють зважувати з точністю до 0,00001- 0,0001 г, однак є дуже трудомістким і тривалим. **Гравіметрію** (від лат. *gravis* – важкий і грецьк. *μετρειν* – вимірюю) застосовують для визначення практично будь-яких компонентів аналізованого об'єкта, за винятком речовин у слідових кількостях.

**Об'ємний аналіз** – сукупність методів кількісного аналізу, в основу виміру яких покладено *об'єм* розчинів, газів, осадів з метою встановлення *концентрації* визначуваного компонента.

Об'ємні методи включають:

- ❖ **газовий аналіз** – визначення газових компонентів води за допомогою автоматичних газоаналізаторів;
- ❖ **ультрамікрохімічний аналіз**, за допомогою якого шукані компоненти визначаються з об'єму  $10^{-3}$  мл проби води;
- ❖ **титриметричний аналіз** ( від *франц. titre* – дозування, титр) – найбільш розповсюджений метод, що базується на вимірі об'єму розчину реагенту відомої концентрації (*робочий розчин*, або *титрант*) за реакцією з *аналізованим розчином* точно вимірюваного об'єму і наступним розрахунком його концентрації.

Розрахунки у титриметричному аналізі базуються на законі еквівалентів і правилі, що впливає з нього: *об'єми розчинів двох реагуючих між собою речовин до досягнення точки еквівалентності обернено пропорційні молярним концентраціям еквівалентів цих розчинів.*

Математичний вираз правила об'ємного аналізу:

$$c\left(\frac{1}{z} X\right) / c\left(\frac{1}{z} Y\right) = V(Y) / V(X),$$

де  $V(X)$  і  $V(Y)$  – об'єми робочого й аналізованого розчинів, мл;

$c\left(\frac{1}{z} X\right)$  і  $c\left(\frac{1}{z} Y\right)$  – молярні концентрації еквівалентів робочого й аналізованого розчинів, відповідно, моль/л;  $z$  – еквівалентне число.

Загальноприйнятим способом виразу концентрації в титриметричному аналізі є *титр* – це концентрація стандартного розчину, яка дорівнює масі речовини, що міститься в 1 мл, тобто за формулою:

$$T = \frac{m(X)}{V(X)}, \text{ г/мл.}$$

За допомогою титриметричного аналізу в гідрохімії визначають численні йони природних вод ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), усі види твердості, вміст розчинених у воді газів ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), величини хімічного і біохімічного споживання кисню (ХСК і БСК, відповідно).

**Фізичними методами** називаються методи виявлення і кількісної оцінки вмісту хімічних елементів або речовин у воді при вивченні її фізичних властивостей, виміру фізичних параметрів і встановлення співвідношення між ними. До фізичних методів аналізу відносяться:

- ❖ встановлення фізичних параметрів – густини, температури кипіння і плавлення;
- ❖ її зовнішні фізичні властивості: агрегатний стан, кристалічність, змочування, твердість, в'язкість, колір, теплоємність, поверхневий натяг, діелектрична стала, теплопровідність;
- ❖ зміни магнітних, електричних, теплових, оптичних, кріоскопічних, ебуліоскопічних властивостей, кінетичних ізотопних ефектів, виміру дипольних моментів, показників заломлення або фіксування спектру електромагнітних випромінювань.

**Мас-спектрометрія** базується на розділенні газоподібних йонів у магнітному полі залежно від відношення величини маси йона ( $m$ ) до його заряду ( $z$ ), яке впливає на інтенсивність сигналу. Мас-спектрометрія дозволяє встановити точну молекулярну масу, елементний і ізотопний склад досліджуваних речовин, якісний і кількісний аналіз складних органічних сполук у воді. За допомогою мас-спектрометричного методу виявляють надзвичайно небезпечний забруднювач – діоксин у концентрації  $10^{-6}$  мг/л.

**Радіометричні методи** аналізу ґрунтуються на виявленні і вимірюванні як природної, так і штучної радіоактивності води, визначаючи понад 20 радіоізотопів, зокрема уран, торій, радій, актиній. Калій визначають у воді в концентрації 0,05 моль/л.

**Активаційний аналіз** – це метод якісного і кількісного елементного аналізу, різновид радіометрії, що базується на активації ядер атомів і дослідженні ізотопів, які утворюються в результаті ядерної реакції. У залежності від виду часток, що опромінують речовину у воді, розрізняють нейтронно-активаційний аналіз, у якому опромінення відбувається за рахунок енергії теплових нейтронів (0,025 еВ) або швидких нейтронів з енергією 14 МеВ; протонно-активаційний аналіз, у якому активація відбувається прискореними протонами; фотонейтронний аналіз з активацією зразка  $\gamma$ -квантами.

**Метод ізотопного розбавлення** в радіометрії полягає у введенні ізотопу відчуваного елемента у воду, що набуває активності, потім цей елемент переводять у осад і визначають активність розчину після його видалення. За різницею визначають активність осаду і обчислюють вміст компонента у пробі.

**Спектральний аналіз** – метод визначення складу та будови речовини за її спектром – упорядкованим за довжиною хвилі електромагнітного випромінювання. Для збудження атомів використовують полум'я пальника, іскри, електричної дуги.

Існує класифікація методів спектроскопії в залежності від *виду* електромагнітного випромінювання, що поглинається або випромінюється речовиною. У цій системі розрізняють **рентгено-, радіоспектральні й оптичні** методи спектрального аналізу.

До **оптичних** відносяться усі методи спектрального аналізу, які досліджують спектри видимої, ультрафіолетової (УФ) і інфрачервоної (ІЧ) областей.

Основними приладами спектрального аналізу з використанням видимої області спектру є фотоелектричні колориметри, напр., ФЭК-56.

Прикладом фотометричного аналізу є визначення нітратів, нітритів і йонів амонію у водах різної природи.

Оскільки в УФ-області поглинання пов'язане зі збудженням електронів, то зазвичай молекулярні спектри УФ області називають **електронними**.

Електронні спектри є досить інформативними, напр., вони відмінно ідентифікують галогенфенольні поліутанти у воді: при збільшенні числа атомів галогена в молекулі максимум УФ поглинання зсувається в довгохвильову область.

Аналіз за **спектрами поглинання** базується на використанні квантів інфрачервоної області (ІЧ) для коливання атомів і груп атомів у молекулі органічної речовини. Молекули, переходячи в збуджений стан під дією ІЧ випромінювання, виявляють свій новий енергетичний стан основною смугою поглинання в безперервному спектрі, частота якої дорівнює частоті коливання атомів у молекулі. У довідковій літературі наводяться частоти або хвильові числа ІЧ поглинання для функціональних груп органічних речовин, кореляційні діаграми і характеристичні спектри органічних і неорганічних сполук.

Ілюстрацією найціннішої інформації ІЧ спектроскопічного детектування є розшифровка будови ізомерів галогенароматичних компонентів стічних і забруднювачів природних вод, оскільки практично ідентичні мас-спектри *орто-*, *мета-* і *пара-* ізомерів не підходять для встановлення, наприклад, структури дихлорбензенів.

Основними приладами спектрального аналізу є спектроскопи, спектрографи, спектрометри і спектрофотометри. Спектрографи з великою розрізнявальною здатністю застосовують при незначних концентраціях елементів. З дифракційних спектрографів найбільш оптимальними є ДФС-8, СТЭ-1, PGS-2.

**Люмінесцентний аналіз** як різновид оптичних методів базується на дослідженні інтенсивності випромінювання у вигляді квантів УФ або видимого світла (світіння) деяких речовин під дією таких джерел збудження, як потік електронів, енергія хімічної реакції, енергія електромагнітних хвиль (ультрафіолетового опромінювання, видимого світла), біохімічна енергія. Фотозбудження, або збудження світлом призводить до **фотолюмінесценції**.

Речовинами, які люмінесціюють, є йони рідкісноземельних металів, а також органічні речовини з довгими ланцюгами супряжених подвійних зв'язків і ароматичні сполуки.

Фотолюмінесценція підрозділяється на *флуоресценцію* і *фосфоресценцію*.

**Флуоресценція** – це властивість деяких речовин віддавати поглинену енергію збудження вже під час поглинання у виді світіння, тобто видимої променистої енергії. Флуоресцентний аналіз базується на утворенні комплексних сполук елементів з органічними реагентами – 8-оксихіноліном, родаминами тощо, що мають світіння. Так, реагент люмогаліон є специфічним для визначення Ga, а люмомагnezон – Mg.

**Фосфоресценція** – це поступова віддача акумульованої енергії у вигляді променистого випромінювання через деякий час після поглинання. Фосфоресцентний аналіз є більш селективним. Однак фосфоресценція спостерігається при низьких температурах, що є причиною ускладнення приладів виміру і, як наслідок, зниження застосовності методу.

На відміну від спектрів поглинання, флуоресценція характеризується двома спектрами – спектрами збудження (залежність інтенсивності випромінювання від довжини хвилі збуджуючого світла) і спектрами випромінювання (залежність інтенсивності випромінювання від довжини хвилі випромінюваного світла).

Власною люмінесценцією володіють уран, лантаніди, що дозволяє визначити уран і рідкісноземельні метали у природних водах. За спектрами люмінесценції виявляють сліди органічних і неорганічних речовин (перехідних елементів, у т. ч. платинових), що люмінесціюють. Цими методами в гідрохімії з межею виявлення  $10^{-8}$ - $10^{-7}\%$  визначають поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) – небезпечні поліутанти стічних вод.

Випромінювання світла під дією енергії хімічних процесів (зазвичай окисно-відновних) зветься *хемілюмінесценцією*. Хемілюмінесцентний аналіз базується на взаємодії органічних речовин люмінола і люцигеніна з ка-



тіонами перехідних металів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Концентрацію цих йонів визначають за характеристикою люмінесценції – *інтенсивності світіння*, з границею виявлення до  $10^{-7}\%$ .

У природі також існує *біоломінесценція* – світіння під дією енергії біохімічних реакцій, напр., окиснення люциферина, що каталізується ферментом люциферазою. Світіння молюсків, риб, комах, очей тварин – приклади біоломінесценції. Застосовують біоломінесценцію для визначення ферментативної активності.

Перевага люмінесцентних методів полягає у їх найвищій чутливості  $10^{-4}$ - $10$  мкг/мл ( $10^{-10}\%$ ) і необмеженому колі досліджуваних речовин, що і визначає їхнє широке застосування при аналізі вод, у т.ч. стічних, для визначення галогенароматиків, спиртів, кетонів, фенолу (до  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/л), смол і нафтових забруднень (до  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л), канцерогенів – бензпірена (до  $2 \cdot 10^{-5}$  мг/л), кадмію (до  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/л), важких металів – Рb (до  $5 \cdot 10^{-3}$  мг/л), Cu – (до  $5 \cdot 10^{-2}$  мг/л) і ін. Застосування лазерів дозволяє знизити межі виявлення для деяких елементів до  $10^{-13}\%$ .

Прилади для люмінесцентного аналізу – флуорометри (раніше спектрофлуориметри) і хемілюмінесцентні фотометри.

**Методом полуменевої фотометрії** кількісно визначають у природних водах катіони лужних і важких металів, більш 70 хімічних елементів.

**Атомно-адсорбційний спектральний метод** ґрунтується на визначенні концентрації речовини у воді за поглинанням шаром атомної пари елемента монохроматичного резонансного випромінювання. Його використовують для аналізу проб донних відкладень, для визначення вмісту  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$  у морській воді. Переносний атомно-адсорбційний аналізатор меркурію РА-915 дає змогу проводити неперервний моніторинг вмісту цього токсичного металу у водах методом холодної пари.

**Метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР)** полягає в реєстрації резонансних сигналів, що виникають при поглинанні електромагнітного випромінювання парамагнітними ядрами, що перебувають в однорідному магнітному полі в умовах зміни його напруженості. Цим методом користуються у широкому інтервалі концентрацій, встановлюють структуру органічних сполук, контролюють вміст металів у природних водах, напр.,  $^{27}\text{Al}$ .

**Фізико-хімічні методи аналізу.** В основі цих методів лежать хімічні реакції, але обумовлений параметр, напр., електропровідність, окисно-відновний потенціал, сила полярографічного струму, оптична густина, відносяться до фізичних характеристик; тому такі методи поєднуються під егідою фізико-хімічних. Чутливість цієї групи методів становить  $10^{-15}$ - $10^{-5}\%$ .

Висока чутливість, автоматизація аналізу, доступність апаратури, простота техніки експерименту і можливість працювати в польових умовах роблять ці методи незамінними для гідрохімічних досліджень.

**Електрохімічні методи** включають: кондуктометрію, потенціометрію, вольтамперометрію, хроматографічний аналіз.

**Кондуктометрія** (від англ. conductivity – електропровідність і грецьк. μετρεῖν – вимірюю) – метод, в основі якого лежить вимір електропровідності досліджуваних розчинів, яка змінюється внаслідок хімічної реакції. Електропровідність залежить від природи електроліту, концентрації розчину і температурних умов. Електропровідність розчину електроліту визначається за виміром активного опору між зануреними в розчин електродами. Для виміру опору користуються змінним струмом, аби уникнути електролізу і поляризації електродів.

Для виміру питомої електропровідності використовують кондуктометри. Електрод кондуктометра занурюють в електролітичну посудину з досліджуваним розчином. Після калібрування приладу знімають показання за шкалою.

У гідрохімії кондуктометрія використовується для експрес-аналізу органічних сполук у воді, для кондуктометричного кислотно-основного й окисно-відновного титрування, визначення йонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  у підземних і поверхневих водах.

До переваг методу відноситься висока чутливість визначення концентрації аналізованих розчинів –  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л, досить висока точність визначення (0,1-2%), можливість дослідження забарвлених і каламутних розчинів.

**Потенціометрія** (від лат. potentia - сила) базується на вимірі потенціалу електрода, зануреного в досліджуваний розчин, що змінюється в результаті хімічних реакцій і який є залежним від концентрації розчину і температури. Використання йоноселективних електродів розширило можливості застосування цього методу для визначення концентрації різних йонів, у тому числі рН, для аналізу і контролю процесів, перебіг яких супроводжується зміною йонної сполуки.

Для практичних вимірів складають гальванічний елемент з йоноселективного електрода й електрода порівняння, які спочатку занурюють у стандартний, а потім у досліджуваний розчин з різницею напруги –  $E$ . Шукану концентрацію визначають за рівнянням Нернста:

$$\lg c = \frac{zE}{\theta} + \lg c_0,$$

де  $z$  – заряд йону,  $\theta$  – ізотермічна константа, при 25 °С дорівнює 58,8 мВ,  $c_0$  – концентрація стандартного розчину.

Потенціометрію поділяють на 2 види:

1. *Абсолютна (пряма) потенціометрія* або (застар.) *метод концентраційного елемента* – визначення активностей (концентрацій) з використанням йоноселективних електродів, рН, окисно-відновного потенціалу (ОВП), йонів. Зараз створені йоноселективні електроди для

декількох десятків катіонів і аніонів.

Основними приладами для виміру є йонометри, рН-метри, різноманітні йоноселективні (напр., калієвий ЭМ-К-01, нітратний ЭМ-NO<sub>3</sub>-01) і допоміжні (напр., хлорсрібний ЭВЛ-1М3) електроди.

Цим методом у гідрохімії визначають йонний склад льоду, дощової води, снігу; контролюють забруднення вод, напр., встановлюють вміст нітратів; досліджують йонні рівноваги в морській воді; визначають рН природних і стічних вод за допомогою скляного електрода, концентрацію катіонів K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, аніонів Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>.

2. *Потенціометричне титрування* – базується на вимірі напруги і виявленні стрибка потенціалу для фіксування кінцевої точки титрування (*точки еквівалентності*) у реакціях осадження, нейтралізації, окиснення-відновлення і комплексоутворення. У цьому методі також використовують електроди порівняння й індикаторні електроди.

Метод дозволяє визначати концентрації каламутних і забарвлених водних розчинів. У гідрохімії його застосовують для визначення загальної кислотності вод. Для визначення домішок пестицидів у багатокомпонентних розчинах використовують біодатчики, які сконструйовані за принципом потенціометричної комірки.

**Вольтамперометрія** – сукупність електрохімічних методів аналізу, що вивчають залежність сили струму в електролітичній комірці від потенціалу, зануреного в аналізований розчин індикаторного мікроелектрода, на якому реагує досліджувана електрохімічно активна речовина. На принципі вольтамперометрії базуються наступні методи.

*Амперометричне титрування* дозволяє встановлювати точку еквівалентності за залежністю дифузійного струму ( $I_d$ ) при постійному потенціалі ( $E_c$ ) індикаторного електрода від об'єму ( $V$ ) доданого титранту. Титрантом служить розчин реагента-осаджувача, комплексону, відновника або окисника з надлишковою концентрацією.

Електрохімічно активна речовина викликає зміну дифузійного струму, його роль можуть грати й визначуваний інгредієнт, і титрант, і продукт їхньої реакції. Чутливість методу  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л. У гідрохімічних дослідженнях метод застосовується для аналізу неорганічних і органічних речовин у воді, визначення меркаптанів у стічних водах.

*Полярографія* – різновид вольтамперометрії, базується на вимірі сили струму ( $I$ ), що змінюється в залежності від напруги в процесі електролізу, в умовах, коли катод має дуже малу поверхню (електрод, який поляризується, індикаторний мікроелектрод), а анод – велику поверхню (неполяризований електрод). Як індикаторні мікроелектроди використовують, т. зв., *крапляні електроди*, потенціал яких змінюється повільно і лінійно.

Вольтамперограми (застар. – осцилографічні полярограми) являють собою криві залежності  $I = f(E)$  і реєструються спеціальними приладами – полярографами різних конструкцій. Низку полярографічних методик розроблено для визначення високотоксичних полютантів меркаптани і метилмеркаптани у водах целюлозного виробництва. Метод дозволяє визначати вміст важких металів у природних водах, фруктових соках з чутливістю 0,002 мг/л. Полярографія з успіхом застосовується для визначення концентрацій життєво важливих водорозчинних регуляторів в організмі людини – вітамінів, гормонів, ферментів.

Висока чутливість методу робить універсальний полярограф ПУ-1 незамінним для гідрохімічних визначень важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) у природних розчинах (грунтові води, опади, річкова вода). Чутливість методу визначається концентрацією  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л ( $10^{-8}$  г). Підвищення чутливості домагаються удосконаленням вимірювальної апаратури. Ускладнені різновиди вольтамперометрії і більш удосконалені інструментальні варіанти носять назви *змінно-струмової* і *диференціальної імпульсної вольтамперометрії* ( $10^{-8} - 10^{-7}$  моль/л).

Методом імпульсної вольтамперометрії визначають наявність ціанідів в водах довкілля з границею виявлення 0,12 - 0,15 мкмоль/л.

Нижня границя визначуванних концентрацій максимально знижена до  $10^{-11}$  моль/л в *інверсійній вольтамперометрії* за рахунок попередньої електрохімічної адсорбції або хімічного накопичення визначуваного компонента на поверхні або в об'ємі мікроелектрода. Після цього виникає електрохімічна реакція продукту накопичення і стадія реєстрації вольтамперограми. Таким чином визначають катіони макро- і мікроелементів, аніони, різного роду комплексони, органічні сполуки, типа пестицидів і стимуляторів у водних компонентах довкілля.

На основі цього методу розроблено методику визначення сульфідовмісних шахтних порід з кислотою реакцією в річковій воді шахтних просядочно-териконових ландшафтів родовищ вугілля.

**Хроматографія** – сучасний і ефективний метод поділу, очищення і аналізу суміші речовин – своїм народженням (1903 р.) зобов'язана російському ученому М.С. Цвету.

Суть *адсорбційного хроматографічного* аналізу, що дозволяє поділити мікрокількості речовин різної породи у водах різноманітного походження, полягає в наступному, висококиплячі рідини або термічно нестійкі сполуки, полягає в наступному. Досліджуваний розчин у рідкому або газуватому агрегатному стані, називаний *адсорбат*, пропускають крізь вузьку і високу колонку, наповнену *адсорбентом* – твердою речовиною, на поверхні якої відбувається адсорбція, тобто підвищення вмісту речовини, її поглинання, або вибіркове захоплення в залежності від спорідненості адсорбенту до адсорбату.

При промиванні колонки розчинником – елюентом відбувається розподіл розчинених речовин за стовпчиком і їхнє поступове вимивання – пересування вниз за шляхом руху елюенту зі швидкістю, що залежить від адсорбційної здатності кожної речовини поділюваної суміші. Такий процес тискувального виділення називається *елюїруванням*; елюент захоплює з колонки речовини в порядку від меншої до більшої міцності їхнього зв'язку з адсорбентом. Розчин, що виходить з колонки, збагачений на одну з речовин суміші, називають *елюатом*.

*Хроматограма* – це результат зонального розподілу компонентів суміші різної сорбируемості (рухлива фаза) по нерухомій фазі шару адсорбенту.

Класифікація хроматографії виходить з різних принципів.

У залежності від агрегатного стану рухливої фази розрізняють *газову, рідинну і газорідинну хроматографію*. Високоінформативним методом аналізу, що дозволяє ідентифікувати складні суміші пестицидів у воді, є газова хроматографія (ГХ), у якій рухливою фазою служить газ. За агрегатним станом нерухомої фази виділяють газоадсорбційну (нерухома фаза – твердий сорбент) і газорідинну хроматографію (нерухома фаза – рідина, нанесена на твердий носій). Сильною стороною методу ГХ є здатність визначати речовини в пробах при концентрації  $10^{-4}$  –  $10^{-8}$  %.

За механізмами поділу розрізняють *йоннообмінну, осадову, дифузійну, молекулярну (адсорбційну) і розподільну хроматографію*.

*Дифузійна* базується на розділенні речовин за швидкістю дифузії у середині адсорбенту в залежності від розміру і форми молекул.

*Осадова* базується на утворенні важкорозчинних осадів у визначеній послідовності.

У *йоннообмінній* рідинній хроматографії використовуються як сорбент йоннообмінники, або йоніти – полімерні матеріали, що містять йонногенні або комплексоутворюючі групи, здатні до обміну на інші при контакті з електролітами. За знаком протиіона розрізняють аніоніти, катіоніти і поліамфоліти, здатні здійснювати, відповідно, катіонний і аніонний обмін.

У залежності від напрямку руху розчинника (рухлива фаза) розрізняють *одномірну (висхідну і спадну), двомірну і радіальну хроматографію*.

У залежності від техніки проведення поділу в хроматографії існують *колоночна, паперова, капілярна, тонкошарова хроматографія (ТШХ)*.

У *колоночній* рідинній хроматографії компоненти суміші розділяються за рахунок їхньої різної адсорбції з розчину твердим сорбентом при проходженні рідини – рухливої фази, крізь колонку. У капілярній хроматографії використовують капілярні колонки, або «порожні», із внутрішнім діаметром 0,1-1 мм. Сорбент у таких колонках нанесений тільки на стінки, а центральна частина є вільною. Такого роду колонки відрізняються ефек-

тивністю поділу, швидкістю масообміну, зменшуються витрати рухливої фази; їх використовують у ГРХ.

*Паперова хроматографія* і ТШХ дозволяють працювати з мікрокількостями речовин. Паперова хроматографія виконується на спеціальному фільтрувальному папері з чистої целюлози, що характеризується рівномірною щільністю.

*ТШХ* в якості носія тонкого шару адсорбенту використовує метали, пластмасові, скляні пластини, з нанесеним на них покриттям з замішаних в інертному розчиннику алюміній оксиду, силікагелю або суміші адсорбенту з гіпсом, що виконує роль зв'язуючої речовини. На даний час поширені готові сілуфолові пластини, виробництва Чехії з алюмінієвої фольги із силікагелевим покриттям. Техніка аналізу в паперовій і ТШХ є ідентичними. Найпоширенішими є: а) метод висхідної хроматографії і б) радіально-горизонтальної хроматографії.

Апаратура для аналізу – рідинні хроматографи з насосами високого тиску, різного роду детекторами, приладами, що реєструють, міні-ЕРМ, повною автоматизацією введення проби, підтримки температури і т.д.

Сучасні хроматографи дозволяють ідентифікувати і кількісно оцінювати вміст пестицидів у природних водах, робити аналіз стічних вод, забруднених галогенфенолами.

Для газохроматографічного аналізу сконструйовані спеціальні прилади – газові хроматографи. У ГХ використовуються для підвищення чутливості полум'яно-іонізаційний, електронно-загарбний, полум'яно-фотометричний детектори. Газова хроматографія в сполученні з елемент-специфічною хроматографією дозволяє за лічені хвилини виявити вміст важких металів-токсинів.

З кожним роком зростає число різновидів хроматографічного аналізу. Так, за її допомогою *гель-хроматографії* (*ексклюзійна ХГ, ситова*), у якій поділ заснований на різниці у проникній здатності молекул поділюваних речовин у гель – нерухому фазу, що пов'язано з розмірами молекул, відокремлюють гумінові і фульвокислоти природних вод.

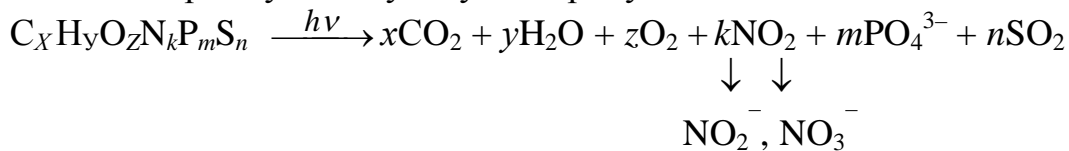
Порівняно новий вид хроматографії – *йонна хроматографія*, яку можна розглядати як різновид йоннообмінної. Йонна хроматографія незамінна при аналізі природних і стічних вод. Відпрацьовано методики визначення більш як 70 катіонів лужних і лужноземельних металів і аніонів кислот різної природи.

Перевага методу – низькі границі виявлення: від  $10^{-3}$  до  $10^{-6}$  мкг/л, мала витрата проби (0,1 - 0,5 мл) і відносна нескладність аналізу. Експресивність методу: 20 хвилин – 20 йонів, причому можливе одночасне визначення неорганічних і органічних йонів.

**Фотохімічний аналіз** (від грецьк.  $\phi\omicron\zeta$  – світло) метод заснований на хімічних реакціях, що відбуваються під дією фотонів світла; він

застосовується для різноманітного аналітичного контролю. У гідрохімії використовують ці реакції в аналізах, що вимагають мінералізації органічних сполук, напр., при аналізах різного роду вод, геологічних об'єктів. УФ світло ефективно розкладає органічні сполуки, і вони цілком переходять у мінеральні форми, для яких розроблені методики якісного і кількісного аналізу.

Органічна речовина сполуки складу  $C_x H_y O_z N_k P_m S_n$  під дією УФ-світла мінералізується у газоваті продукти та йони:



Забруднюючи гідросферу, важкі метали утворюють міцні органометало-комплекси; це утруднює переведення йонів цих металів у розчинну форму і точну реєстрацію їхнього вмісту в водах. Техніка фотохімічного аналізу полегшує підготовку проб до аналізу на вміст небезпечних металів.

**Біологічні методи аналізу** – це якісне виявлення і кількісне визначення неорганічних і органічних сполук, що базується на застосуванні живих організмів як індикаторів. Умовно ці методи можна поділити на методи *біоіндикації* і *біотестування*.

**Біоіндикація** (від. лат. *bio* – живий, *indicare* – вказувати) в гідрохімії це метод оцінки абіотичних і біотичних чинників водного середовища за допомогою біологічних систем. Метод базується на властивості багатьох організмів реагувати на зміну фізичних, хімічних, екологічних характеристик середовища проживання, які проявляються в особливостях їх росту, розвитку, чисельності, появи пігментації і люмінесценції (для фотобактерій), зміні складу крові, порушенні функцій, патологічних захворювань аж до летального кінця, тобто це індикація відгуку.

Засновником методу, а зараз і наукового напрямку, є академік **О.П. Карпінський** (1887 р.).

**Біоіндикатори** – це організми або їх угруповання, життєві функції яких тісно корелюють з певними чинниками середовища і можуть використовуватися для їх оцінки. Відповідний сигнал організма-індикатора на стресовий фактор середовища у виді зовнішніх і внутрішніх змін ґрунтується на біохімічних і фізіологічних реакціях. В гідрохімії і гідробіології звичайно використовують водні організми.

**Біотестування** – оцінка якості компонента біосфери за відповідними реакціями організмів, що його населяють і виконують роль тест-об'єктів. На відміну від біоіндикації, біотестування являє собою характеристику впливу на біоценози, це індикація діяння і, будучи біологічним, є спорідненим до хімічних методів аналізу. У той же час, на відміну від хімічних методів, біотестування дозволяє реально оцінити інтегральну

токсичність і небезпеку природних або стічних вод, обумовлених наявністю і дією полутантів та їхніх метаболітів.

Біотестування застосовують для оцінки токсичності стічних вод на різних стадіях їхнього очищення, при впровадженні нових технологій, для розробки гранично-допустимого скидання (ГДС) і ГДК. До стандартизованих біотестів відносяться біотест на зелених водоростях *Chlorella vulgaris*, *Chlorophycota*, *Rhizoclonium hieroglyphicum*, синьозелених водоростях *Chyanophycota*, *Anabaena*, гілковусих ракоподібних дафніях *Daphnia magna* і *Cladocera*, а також на хемотрофних бактеріях *Nitrozomonas*, *Nitrobacter*, рибах (високочутливі – лососеві, плотва, судак, середньочутливі – окунь, лящ, короп), активності ферментів, напр., активності дегідрогеназ, на які токсично впливають важкі метали.

Біологічні методи аналізу відрізняються високою чутливістю і вибірковістю виявлення біологічно активних речовин. Напр., бактеріальне (*Streptococcus salivarius*) виявлення тіаміну відповідає  $10^{-5}$  мкг/мл. Використанню методу сприяє додаткова інформація про вплив аналізованих речовин на життєдіяльність організмів у досліджуваних умовах.

У гідробіології, гідрохімії і сучасної гідроекології, для оцінки токсичності стічних вод, при контролі забруднень навколишнього середовища і оцінці роботи очисних споруд біотестування дуже популярне, воно дозволяє отримати інтегральну оцінку токсичності води і забруднення водойм, оскільки характеристика токсичності води, також, як показники продуктивності, визначає біологічну повноцінність води, як середовища мешкання і масового харчового продукту.

**Математичні методи**, напр., математичну статистику, використовує сучасна гідрохімія напр., для виявлення закономірностей міграції важких металів Pb, Mn, Cr, Ni, Mo, Sn, V, Cd, Cu, Zn, Co у залежності від хімічного складу води.

Ідеї застосування статичних стохастичних методів планування експерименту вперше були розроблені англійським статистиком **Р. Фішером** (20-і р.р.). Ним уперше була показана можливість і доцільність одночасного варіювання множиною факторів на противагу широко розповсюдженому однофакторному експериментові. В англійській літературі цей напрям прийнято називати *плануванням поверхні відгуку*.

Планування експерименту – це сукупність прийомів і методів, що дозволяють одержувати інформацію про складні процеси і використовувати цю інформацію для їхнього дослідження. Уведення таких методів застосовується при рішенні проблем з неповним знанням процесу або відсутності знання. Вони застосовуються в науках, що спираються на експеримент: у хімії, гідрохімії, біохімії, біогеохімії, екології та ін.

Перевагою методу є скорочення числа дослідів, точність і надійність результатів, зростання продуктивності праці експериментатора, прийняття



оптимальних рішень. Результати експерименту представляються у вигляді компактних математичних моделей і кількісних оцінок впливу контрольованих факторів для всього інтервалу їх зміни усередині заданих меж. Метод з успіхом застосовується для введення оптимального рішення багатопараметричної задачі оцінки впливу забруднюючих речовин на біоактивність вод, використовує кореляційний аналіз при вивченні міграції важких металів у природних водах з математичною обробкою декількох сотень проб.

Розвитку математичних методів особливо сприяє сучасна комп'ютерна база і новітнє програмне забезпечення. Зараз в багатьох областях хімії використовують PASS-аналіз. PASS (від англ. Prediction of Activity Spectra for Substances) – комп'ютерна система, яка ґрунтується на аналізі залежності “структура – активність” і прогнозує різноманітні види біологічної активності природних і синтезованих сполук, полютантів тощо. PASS завбачає також напрямок дії і ймовірні наслідки забруднення та їх вплив на навколишнє середовище і людину. Користь такої хімічної комп'ютерної “діагностики” для гідрохімічних і гідроекологічних потреб є очевидною.

### Лекція 7. Загальні гідрохімічні спостереження

Хімічний склад води і її фізичні характеристики, а також швидкість трансформації забруднюючих речовин – важливий фактор сучасного екологічного стану водних об'єктів, залежать від **природних чинників**:

- ❖ хімічного складу ґрунту берегів і мулу;
- ❖ температури;
- ❖ глибини водойми і швидкості течії;
- ❖ рН води;
- ❖ вмісту розчиненого кисню;
- ❖ рослинного і тваринного світу водного об'єкту
- ❖ **антропогенних факторів** – наявності біля водойми тваринницьких ферм, сільськогосподарських угідь, енергетичних об'єктів, промислових підприємств, міст скидання господарсько-побутових і промислових вод, а також теплих вод через активізацію мікробіологічних процесів.

Місце відбору проб залежить від поставленого завдання і звичайно відбирають у маловодні і багатоводні періоди. Відбір проб може бути *одноразовим (нерегулярним)* або *серійним (багаторазовим)*. Проби відбираються у певних місцях – *стаціонарних, експедиційних і спеціальних*.

*Обов'язкова програма* включає візуальні спостереження стану води, визначення фізичних (у т.ч. органолептичних) показників, загальної мінералізації, розчиненого кисню і діоксида карбона, біогенних речовин і органічних сполук, важких металів (меркурію, кадмію, іноді хрому) і алюмінію, визначення ХСК, БСК<sub>5</sub>, аніонного складу ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ),

визначення рН (див. лекцію 4), кислотності і лужності води, а також хлорності і солоності для вод морів і океанів.

*Фізичними показниками* води є температура джерела і її органолептичні характеристики. Підвищення температури інтенсифікує гідроліз багатозарядних катіонів, спричиняє дегазацію води, збільшує токсичність окремих сполук, прискорює біохімічні процеси у воді. Крім того кожен організм має свій оптимальний температурний режим, поза межами стійкості очевидна загибель гідробіонтів. Для сучасності характерно теплове забруднення води через теплі стічні води підприємств, теплових і атомних електростанцій (води останніх нагріти до 45 °С).

**Визначення температури** поверхневого шару води виконують протягом 5 хв термометром (ртутним, спиртовим, термісторним) з ціною поділу 0,1-0,2 °С безпосередньо у водоймі на глибині 0,2 м або відразу після відбору проби. Для замірювань на глибині понад 1 м термометр слід “залинувати”: ртутну чи спиртову кульку обмазують шаром пластиліну завтовшки в кілька міліметрів. Тоді він довше сприймає температуру води, стає “лінивим” і час виміру збільшують, однак він довше утримує визначену температуру і не встигає змінити її показ під час підйому на поверхню.

До *органолептичних властивостей* води належать *кольоровість, запах, смак, прозорість, каламутність*; також при спостереженні фіксують наявність *домішок*.

Відпрацьована техніка і дослід дозволяють їх візуально визначати. Безумовно, використання інструментальних методів робить визначення кольору і каламутності води більш точним, однак традиційні методики продовжують залишатися затребуваними.

**Колір** – природна властивість води, має різні відтінки, за якими найчастіше і називають водойми, напр., темно-синя вода Чорного моря, жовта через домішки глини вода Жовтої ріки в Китаї; червоні корали, що додають кольоровість воді, дали назву Червоному морю. Сіро-зелена вода в Балтійському морі, неповторно бірюзового кольору – у лагунах Середземного моря, коричнева – через надлишок йонів  $Fe^{3+}$  вода Урала, іодована вода термальних (78 °С) джерел м. Хайдусобосло в Угорщині насиченого темно-коричневого кольору через надлишок окиснених форм Мангану і Феруму. Воді можуть надавати зелене забарвлення синьо-зелені водорості, а червоне – багрянки, червоні водорості, колір яких обумовлений пігментом фікоеритрином. Відтінки гама кольорів від жовтуватого до коричневого надає воді гумус, що надходить у воду з розмитим ґрунтом.

Визначення кольоровості роблять за наступними методиками.

1. Існує стандартна шкала з 21 пробірки, заповнених розчинами від синьо-жовтого №1-11 до жовто-коричневого кольору №12-21 (*табл. 12*), з якими порівнюють колір води, узятої з водойми.

2. Кольоровість води визначають візуальним або колориметричним методом у *градусах*, порівнюючи пробу води зі дихроматно-кобальтовою шкалою, яку готують самостійно в лабораторних умовах. Для приготування шкали еталонних розчинів змішують у співвідношеннях відносно да-

**Таблиця 12 – Шкала кольоровості води**

Номер відтінка води за шкалою	Колір води	Номер відтінка води за шкалою	Колір води
I, II	Синій	XIII, XIV	Зеленувато-жовтий
III, IV	Блакитний	XV, XVI	Жовтий
V, VI	Зеленувато-блакитний	XVII, XVIII	Коричнювато-жовтий
VII, VIII	Блакитно-зелений	XIX, XX	Жовто-коричневий
IX, X	Зелений		
XI, XII	Жовто-зелений	XXI	Коричневий

них таблиці 13 *розчин 1* – суміш солей 0,0875 г  $K_2Cr_2O_7$ , 2 г  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  і 1 мл  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) в 1 л розчину та *розчин 2* – 1 мл  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) в 1 л розчину. Пробу води порівнюють з кольором приготовлених стандартів і характеризують кольоровість в градусах (табл. 13).

**Таблиця 13 – Шкала кольоровості**

Розчин 1, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16
Розчин 2, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	86	84
Градуси кольоровості	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80

Вода при кольоровості 20° вважається безбарвною – це є еталон її кольоровості.

3. При фотоколориметричному визначенні кольоровості води вимірюють її оптичну густину з різними світлофільтрами, а на спектрофотометрі за різними довжинами хвиль. Довжина хвилі світла, яка максимально поглинається водою, є її характеристичною кольоровістю (табл. 14, 15).

**Таблиця 14 – Області довжин хвиль, що відповідають спектральним кольорам**

УФ	Фіол.	Син.	Зел.	Жов.	Оранж.	Черв.	ІЧ
390	435	495	570	590	630	770	нм

Видимий колір розчину є додатковим до кольору випромінювання, який поглинається. Додатковими називають мішані або спектральні кольори, які взаємно доповнюють один одного до білого.

При використанні води для господарсько-питного водоспоживання колір не повинен спостерігатися в стовпчику води висотою 20 см, а для вод побутового призначення – в стовпчику висотою 10 см.

**Прозорість.** Ступінь прозорості води визначається висотою стовпа рідини в см, крізь який виразно видно спеціальний шриффт Снеллена з лініями завтовшки 0,5 - 1 мм і висотою 2 мм. Вода для питного водопостачання повинна мати прозорість не менш як 30 см, річкові води можуть мати прозорість 25 см. Наявність зависей, їх кількість і ступінь дисперсності часток визначають прозорість.

**Таблиця 15 – Довжина хвиль світла і видимі кольори**

$\lambda$ , нм	Колір поглинання	Додатковий колір	$\lambda$ , нм	Колір поглинання	Додатковий колір
400-450	Фіолетовий	Жовто-зелений	560-575	Жовто-зелений	Фіолетовий
450-480	Синій	Жовтий	575-590	Жовтий	Синій
480-490	Зелено-синій	Жовтогарячий	590-605	Жовтогарячий	Зелено-синій
490-500	Синьо-зелений	Червоний	605-730	Червоний	Синьо-зелений
500-560	Зелений	Пурпуровий	730-760	Пурпуровий	Зелений

Дуже прозора вода льодовиків Ісландії і Гренландії, а от води знаменитого Лох-Несса темно-коричневі і непрозорі через торф'яні частинки.

У водоймищах визначають прозорість за допомогою диска Секкі – металевого диска діаметром 20 см, який поділений на 4 сектори, два з них пофарбовані чорною і два – білою фарбою. Диск занурюють у воду на тросику з поділками метричної шкали, поки він не стане невидимим і записують глибину. Потім піднімають, і коли його стане видно, записують показник глибини. Повторюють 3 рази і розраховують середню величину, яка і є прозорістю.

**Смак і присмак.** Розрізняють 4 основні види смаку: *солоний*, зумовлений наявністю NaCl; *кислий*, зумовлений надлишком карбонатної кислоти, звичайний смак мінеральних вод; *гіркий* – смаком магній сульфату; *солодкий* – зумовлений відсутністю але дуже малою концентрацією солей. Усі інші відчуття називають присмаками (напр., рибний, хлорний, металевий). Інтенсивність смаку оцінюють за 5-тибальною шкалою (*див. табл. 16*).

Смак води зумовлюють солі, розчинені у воді. Відносність їх концентрацій і смаку наведені у табл. 17.

**Смак і присмак** визначають за відсутністю підозри на токсичність води. Перед аналізом воду треба підігріти до 25 °С. Набирають до рота 20 мл, не ковтаючи, тримають 3-5 с, після чого прополіскують рот дистильованою водою. Невеликий об'єм води нагрівають до 60 °С і знову визначають смак.

**Таблиця 16 – Шкала інтенсивності смаку і запаху**

Інтенсивність, бали	Інтенсивність запаху, смаку	Інтенсивність, бали	Інтенсивність запаху, смаку	Інтенсивність, бали	Інтенсивність запаху, смаку
0	Смаку, запаху немає	2	Слабкий	4	Сильний (виразний)
1	Дуже слабкий	3	Помітний	5	Дуже сильний

**Запах.** Запах води викликають леткі речовини, що пахнуть – продукти метаболізму гідробіонтів, біохімічного розкладання органічних речовин, компонентів стічних вод. Запах встановлюється після визначення смаку, при 20-25° і 60° і характеризується відповідно до таблиці 16.

**Таблиця 17 – Граничні концентрації солей, що зумовлюють смакові відчуття (за Г.О. Білявським, Л.І. Бутченко)**

Формула солі	Концентрація солі, мг/л	
	Смак ледве помітний, напевний	Неприємний смак води
NaCl	150	500 (солоний)
MgCl <sub>2</sub>	100	400 (гіркий)
MgSO <sub>4</sub>	200	500 (гіркий)
CaSO <sub>4</sub>	70	150 (в'язучий)
KCl	350	700 (гіркий)
FeSO <sub>4</sub>	1,5	5,0 (залізистий)
MnCl <sub>2</sub>	2,0	4,0 болотний
FeCl <sub>3</sub>	0,3	0,5 (болотний)

Крім природних запахів, для сучасних вод характерні запахи штучного походження, напр., бензиновий, камфорний, фенольний, хлорний, які класифікують як хімічні і лікарські запахи.

Інтенсивність запаху визначається за п'ятибальною шкалою (табл. 16). Інтенсивність запаху **питної** води при 20° і 60° має бути в межах до 2 балів.

Для визначення запаху 100 мл досліджуваної води при 20° наливають до широкогорлої колби, закривають притертою пробкою, ретельно струшують, відкривають і визначають наявність, характер та інтенсивність запаху. Нагрівають 100 мл води до 60-65° і також аналізують запах.

**Каламутність води** – величина, обернена прозорості, яка характеризує вміст зависей менш ніж 2 мг/л. Її визначають за допомогою турбідиметра, або каламутноміра.

**Таблиця 18 – Види запаху води (за А.М. Никаноровим)**

Шифр	Класифікація запаху	Аналог і/або джерело	Шифр	Класифікація запаху	Аналог і/або джерело
A	Ароматний, пряний	Гвоздика, лаванда, лимон, камфора	Cs	Сірчистий	Гідроген-сульфур
Ae	Огірковий	<i>Synura</i>	D	Неприємний	
У	Бальзамічний, квітковий	Герань, ірис, ваніль	Df	Рибний	<i>Uroglenopsis Dinobryon</i>
Bg	Геранієвий	<i>Asterionella</i>	Dp	Гнойовий	<i>Anabaena</i>
Bn	Настурцієвий	<i>Aphanizomatnon</i>	Dз	Гнильний	Застояні стічні води
	Солодкуватий	<i>Coelosphaerium</i>	E	Землистий	Сира земля
	Фіалковий	<i>Mallomonas</i>	G	Торф'яний	Торф
C	Хімічний	Промстічні води		Трав'янистий	Залежана трава
З	Хлорний	Хлор	M	Затхлий	Пріла солома
Ch	Вуглеводневий	Стоки нафтапромислових заводів	Mm	Цвілевий	Сирий підвал
Cm	Лікарський	Феноли, іодоформ	V	Овочевий	Корені овочів

*Турбідиметрія* – вимірювання інтенсивності світлопоглинання (точніше, непроникність світла) твердими частинками (суспензії). Визначення полягає в порівнянні каламутності аналізованої води з еталоном, який готують заздалегідь: синє світло пропускають знизу вгору крізь плоске дно скляних циліндрів (завдовжки 75 см і діаметром 3 см) з водою при одночасному боковому освітленні їх білим світлом від лампи 300 Вт.

Для турбідиметричних вимірювань також можуть бути використані фотоелектроколориметри або спектрофотометри. Аналіз полягає у вимірюванні оптичної густини ( $D$ ) аналізованої води відносно дистильованої і знаходження концентрації завислих часток ( $c$ ) за графіком залежності  $D = f(c)$ , саме якою і визначається каламутність у мг/л. Зазвичай використовують видиме світло і кювети з робочою довжиною 5 см. Для побудови калібрувального графіка готують каолінову суспензію з  $c = 1$  мг/мл, стабілізовану натрій гексаметафосфатом.

Готують серію стандартних розчинів в колбах на 100 мл.

а) Для візуального визначення пробу і стандарти по 100 мл виливають до циліндрів і, дивлячись згори униз, знаходять забарвлення стандарту, в якому колір співпадає з кольором проби.

б) У випадку інструментального методу визначають оптичні густини стандартів на ФЕКі або на спектрофотометрі у кюветі з довжиною 1 см в порівнянні з дистильованою водою. Будують калібрувальний графік залежності

оптичної густини (або сили струму) від концентрації завислих часточок стандартних розчинів. Після визначення оптичної густини (сили струму) аналізованої проби води за графіком знаходять каламутність, мг/л.

Колір і каламутність води значною мірою залежать від планктону – численної групи організмів, представленої мікроскопічними, одноклітинними, ценобіальними, колоніальними та багатоклітинними організмами бактеріального, рослинного і тваринного походження.

**Мінералізація води** – це кількість розчинених у ній мінеральних речовин, яка виражається або загальною мінералізацією, або сухим залишком, або густиною. Загальна мінералізація є сумою компонентів мінеральних речовин, визначених за допомогою аналізів. Сухий залишок отримують при випаровуванні певного об'єму води, висушуванні з подальшим гравіметричним визначенням. Загальну мінералізацію і сухий залишок виражають для прісних і солонуватих вод у мг/л, г/л, для розсолів – у г/л або г/кг. Одиниці останнього способу виразу концентрації є проміле (від лат. pro mille – за тисячу), 1‰ – тисячна частка числа.

В лабораторії звичайно використовують *гравіметрію*, однак на промислових об'єктах користуються кондуктометричним методом визначення мінералізації: спочатку будують графік залежності електропровідності води від вмісту розчинених речовин і, користуючись градуальною кривою після вимірювання електропровідності проби води, визначають вміст речовин-електролітів.

*Визначення мінералізації гравіметричним методом.* У попередньо прожарену, охолоджену в ексикаторі і зважену фарфорову чашку вміщують точно відміряний і профільтрований об'єм проби води. Чашку встановлюють на водяну баню і випарюють насухо. Потім переносять у сушильну шафу і висушують при 105 °С до сталої маси, охолоджуючи в ексикаторі. Вміст сухого залишку розраховують за формулою:

$$X_I = \frac{(m - m_T) \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л,}$$

де  $m$  і  $m_T$  – маси фарфорової чашки із залишком і порожньої, відповідно, мг;  $V$  – об'єм аналізованої проби води, мл; 1000 – коефіцієнт для перерахунку об'єму в л.

При гідролізі кальцій і магній хлоридів, а також внаслідок їх гігроскопічності вода діє як реагент і результат аналізу буде завищений. Крім того, кристалогідрати сульфатів цих катіонів важко відщеплюють воду. З метою усунення цих ймовірних похибок експерименту існує більш точна методика з використанням  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : при додаванні  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  магній і кальцій хлориди і сульфати утворюють важкорозчинні карбонати і при

врахуванні кількості добавки, можна отримати більш точний показник мінералізації.

Сухий залишок речовин найзручніше визначати за допомогою зарубіжних приладів – кондуктивіті-тестерів (від англ. *conductivity* – провідність). Принцип його дії ґрунтується на залежності електропровідності води від вмісту розчинених речовин електролітичної природи. Під час визначення розчинених речовин датчик приладу занурюють у воду і на екрані дисплея з'являються значення концентрації речовин у мг/л.

**Кислотність вод ( $A_c$ )** – це концентрація у воді речовин, що взаємодіють із сильними основами. До них належать сильні кислоти, які у водному розчині повністю дисоціюють на йони (сульфатна, хлоридна, нітратна), слабкі кислоти (ацетатна, сульфідна, сульфідна, карбонатна), катіони слабких основ, які у воді гідролізують із виділенням протонів ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , катіони органічних основ).

*Визначення кислотності води* виконують методом титрування з різними індикаторами в окремих порціях аналізованої води: наприклад, титрують пробу води (50-100 мл) розчином  $\text{NaOH}$  в присутності тимолфталейну чи фенолфталейну до появи синього або рожевого забарвлення, відповідно, який не зникає. При цьому відбувається нейтралізація всіх кислот, зокрема й слабких. Сильні кислоти визначають за допомогою метилового жовтого також титруванням розчином  $\text{NaOH}$  з переходом забарвлення від червоного до жовтого. У випадку вільних кислот у водах з вмістом  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  титруванню передуює осадження йонів у вигляді флуоридів.

Кислотність води  $A_c$  визначають за формулою:

$$A_c = \frac{K \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 0,1 \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль екв/л}$$

де  $K$  – поправковий коефіцієнт для розчину  $\text{NaOH}$ , 0,1 моль/л;  $V_{\text{NaOH}}$  – об'єм  $\text{NaOH}$ , витраченого на титрування;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – об'єм аналізованої проби води; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1 л води.

**Лужність ( $Alk$ )** – це вміст у воді речовин, що здатні взаємодіяти з сильними кислотами. Умовно їх поділяють на 3 групи: сильні основи (гідроксиди лужних і лужноземельних металів), слабкі основи (решта гідроксидів); аніони слабких кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3^-$ , аніони гумінових кислот).

*Визначення лужності* здійснюють методом титрування аналізованої проби хлоридною або сульфатною кислотою в присутності фенолфталейну до зникнення рожевого забарвлення, що відповідає вмісту у воді сильних основ і деяких аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Далі у колбу додають індикатора метилового жовтого або бромфенолового синього і продовжують титрування до зміни забарвлення – об'єм кислоти, втрачений на друге титрування свідчить про вміст аніонів слабких кислот та слабких основ.



Загальний об'єм витраченої кислоти відповідає загальній лужності води. Розрахунок виконують за формулою:

$$Alk = \frac{K \cdot V_{HCl} \cdot 0,1 \cdot 1000}{V_{H_2O}} = \frac{K \cdot V_{HCl} \cdot 100}{V_{H_2O}}, \text{ ммоль екв/л,}$$

де  $K$  – поправковий коефіцієнт для розчину кислоти,  $c\left(\frac{1}{z}\right) = 0,1$  моль/л;

$V_{HCl}$  – об'єм кислоти, витрачений на титрування;  $V_{H_2O}$  – об'єм проби води.

**Хлорність (Cl ‰)** – кількість йонів хлору, що еквівалентне сумі галогенід-йонів, (крім фторидів, які не осаджуються аргентум нітратом), в 1 кг морської води. Хлорність виражають в грамах на кг води, або промиле ‰.

*Визначення хлорності* роблять титруванням проби морської води розчином  $AgNO_3$  до повного осадження всіх галогенідів і розраховують за формулою:

$$Cl \text{ ‰} = 0,3285234Ag,$$

де  $Ag$  – маса хімічно чистого аргентума в грамах, яка необхідна для осадження всіх галогенідів в 1 кг морської води

**Солоність (S ‰)** морської води – це сумарна маса у грамах всіх твердих розчинених речовин в 1 кг морської води, за умови, що мінеральні речовини прожарені при температурі 480 °C до сталої маси, органічні речовини повністю мінералізовані, а бром та іод заміщені еквівалентною кількістю хлору.

Для визначення солоності досить мати характеристику хлорності:

$$S \text{ ‰} = 1,80655Cl \text{ ‰}.$$

Також солоність визначається за електропровідністю води: чим більша солоність, тим більша електропровідність і менш опір. Існують спеціальні таблиці, за якими, вимірюючи опір, встановлюють величину солоності. Для визначення солоності також використовують безконтактні індукційні солеміри – прибори для прискорених і більш точних аналізів з принципом дії, який заснований на вимірюванні відносної електропровідності. Можна за вимірюванням густини води (за допомогою ареометра) або кута заломлення світла визначити солоність, також користуючись табличними даними.

## Лекція 8. Сучасні гідроекологічні проблеми

Проблеми, пов'язані з гідросферою, зумовлені браком прісної води для потреб людства, а також її забрудненням, порушенням природних колообігів та зменшенням продуктивності водних систем.

Насамперед вода – найголовніша мінеральна сировина, якої людство витрачає в 1000 разів більше ніж вугілля чи нафти. Використовуючи чисту воду, людина повертає в природу меншу її кількість і значно гіршої якості, найчастіше у вигляді стічних вод.

Нестача води в певних регіонах пов'язана з нерівномірним розміщенням поверхневого стоку. Крім того, 90 % прісних вод знаходиться в льодових щитах Антарктиди, Гренландії, айсбергах, льодовиках, у зоні вічної мерзлоти. Крім того надмірне використання води зменшує стік річок. Так, одна з найбільших рік Китаю досягає Жовтого моря лише у дощові роки; Амудар'я і Сирдар'я вже не впадають в Аральське море, яке поступове гине, а колишнє дно перетворюється на солончаки, перезабруднені токсикантами, які під час суховіїв переносяться на сотні кілометрів; не добирає і мілішає Азовське море через те що майже третину річкових вод Дону і Кубані забирають на сільськогосподарські потреби.

**Критерієм забруднення води** є погіршення її якості внаслідок

- а) зміни органолептичних властивостей,
- б) підвищення температури, що змінює умови для нормальної життєдіяльності живих істот,
- в) появи речовин, шкідливих для людини і інших живих організмів.

Для оцінювання якості води розроблено багато методик як простих, так і дуже громіздких, але для оперативної роботи використовують показник – **індекс забруднення води (ІЗВ)**, який дозволяє виконати порівняння якості вод різних водних об'єктів між собою, незалежно від наявності різних забруднювачів, а також виявити тенденцію якості вод в часі. ІЗВ розраховується лише за певною кількістю показників. За результатами аналізів кожного інгредієнта (їх має бути не менш 4) виводиться середньо-арифметичне значення. Кількість показників для розрахунку ІЗВ повинна бути для поверхневих вод не менш 5, а і для морських вод не менш 4 та обов'язково включати показники розчиненого кисню і біохімічне споживання кисню БСК<sub>5</sub>. Розрахунок сумарного впливу забруднювачів на санітарний стан поверхневих вод оцінюють за формулою:

$$\text{ІЗВ} = \left( \frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \dots + \frac{C_i}{ГДК_i} \right) / n$$

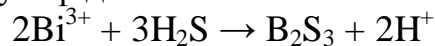
де  $C_1, C_2, \dots, C_i$  – концентрації забрудників у водоймі, мг/л;  
 $ГДК_1 \dots ГДК_i$  – їх гранично допустимі концентрації, мг/л;  
 $n$  – кількість інгредієнтів.

Забруднення природних водойм і підземних вод поділяють за джерелом походження на природне (виверження вулканів, землетруси, метеоритні дощі) і антропогенне – стічні води, звалища відходів, випадання різних речовин з атмосфери, ґрунту, внаслідок різних аварій. Одночасно із забрудненням відбувається і самоочищення вод, у якому задіяні фізичні, хімічні і біологічні чинники.

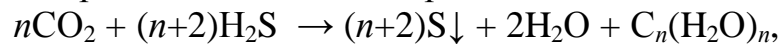
**Самоочищення водойм** – це сукупність фізичних, гідродинамічних (розбавлення, перемішування), фізико-хімічних, хімічних та біохімічних процесів, які зумовлюють зниження концентрації забрудників у воді.

**Фізичні процеси** – це газообмін на межі розподілу “атмосфера - вода”: поглинання атмосферних газів, яке відбувається при зниженні температури води, причому якщо об’ємна частка азоту, кисню і діоксиду карбону у повітрі становить, %: 78, 21, 0,027, тобто співвідношення приблизно 4:1:0,0014, то у воді воно значно відрізняється – 2:1:0,0013. Ці гази у воді також мають хімічне і біологічне походження: кисень продукують водні рослини, CO<sub>2</sub> виділяється рослинами і тваринами під час дихання, в процесі аеробного розкладання органічних решток. Також у водоймах утворюється токсичні гідрогенсульфур і аміак. До фізичних процесів відносять сорбцію домішок зависями, донним мулом, поверхнею тіл гідробіонтів (якщо сорбція супроводжується хімічною реакцією, то її називають хемосорбцією і відносять до **фізико-хімічних процесів**).

У процесах самоочищення кисень вилучається на дихання, окиснення неорганічних і органічних сполук; CO<sub>2</sub> витрачається на фотосинтез, деякі рослини і тварини зв’язують його у вигляді кальцій карбонату, який є будівельним матеріалом для черепашок коколітофоридів (фітопланктон) та радіолярій (зоопланктон); його накопичують організми, що утворюють коралові рифи. Гідрогенсульфур при самоочищенні осаджується у вигляді сульфідів тяжких металів:



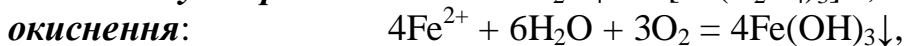
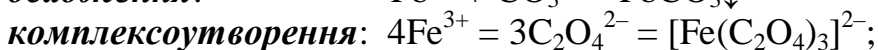
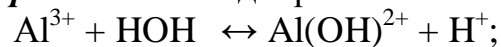
або використовується хемотрофами для синтезу органічних речовин як джерело хімічної енергії, що виділяється при його окисненні:



що знижує їх токсичність і доступність до гідробіонтів.

**Хімічні процеси** – це механізми, в основі яких лежать хімічні реакції різних типів, що супроводжуються утворенням комплексних, газоподібних, малорозчинних сполук, а також тепловим ефектом. Тим самим зменшується токсичність води за рахунок зниження концентрації забруднювачів небезпечних для життєдіяльності людини і гідробіонтів.

Такими процесами є **гідроліз** – взаємодія розчинних солей з водою:



**фотоліз** – розпад часточек на кілька простих (фотохімічна дисоціація) або утворення йонів із молекул (фотоіонізація) під дією сонячного світла.

**Біохімічні процеси** відбуваються при участі живих організмів, це фото- і хемосинтез, біоаккумуляція окремих хімічних елементів, процеси метаболізму, взаємодія їх продуктів між собою чи з компонентами води. Прісноводні зелені водорості акумулюють з води катіони металів: коефіцієнти накопичення плюмбуму, кадмію та хрому становлять 2650,

11000 і 3204; ряска, кладофора, спірогіра накопичують  $^{137}\text{Cs}$  з коефіцієнтами 2400, 1400, 1100.

Водорості мають і бактерицидні властивості: знешкоджують фекальні води, деякі знищують віруси грипу, поліомієліту; утворюють комплекси з катіонами ртуті і свинцю, зменшуючи їх токсичність; руйнують пестициди.

Фотосинтетична активність водоростей – виділення кисню хлорофілом, забезпечує ним гідробіонтів та процеси окиснення.

Крім того синьо-зелені водорості – унікальні організми (останнім часом їх відносять до ціанобактерій царства дріб'янок), здатні засвоювати 4 гази:  $\text{CO}_2$  (в процесі фотосинтезу);  $\text{O}_2$  – для дихання;  $\text{H}_2\text{S}$  (як хемосинтетичні);  $\text{N}_2$  (як нітрогенфіксатори).

#### **Функції Світового океану:**

1. Продукування біомаси.
2. Підтримання оптимального газового і гідрологічного режимів планети – формує клімат, атмосферні опади, регулює вміст  $\text{CO}_2$ , є джерелом кисню (понад половина його кількості надходить в атмосферу з океану), поглинає сонячну енергію, випаровує воду: щодоби з поверхні Світового океану випаровується стільки води, скільки її зосереджено в руслах усіх річок планети.
3. Біохімічне очищення гідросфери.
4. Для людини це джерело енергії (припливні, хвильові та гідроелектростанції), прісної води, корисних копалин, рибних ресурсів і транспортна артерія.
5. Формування атмосферних умов, які позначають погодні умови як на узбережжях, так і на центральних частинах континентів.
6. Рекреаційна і туристична зона.
7. Місто захоронення відходів (зокрема радіоактивних) і полігон для випробувань ядерної зброї.

#### **Основні забрудники Світового океану**

Через значне зростання антропогенних забруднень гідросфери планети в останній час різко погіршується стан її екосистем і знижується біологічна продуктивність.

**Нафта і нафтопродукти** потрапляють у воду природним і штучним шляхами, за рік ця цифра складає 12-15 млн т, причому плівка кожної тонни вкриває  $12 \text{ км}^2$  водної поверхні. Негативний вплив нафти пояснюється:

- ❖ зміною температурного режиму вод;
- ❖ змінами газо- і водообміну між атмосферою і поверхнею води;
- ❖ загибелі ікри, риб та водних організмів, особливо малорухомих видів, напр., молюсків внаслідок отруєння;
- ❖ злипання пір'я у водоплавних птахів і їх загибель;

- ❖ розчинення жиру на поверхні шкіри тварин і їх загибель від переохолодження;
- ❖ появи неприємного запаху і смаку води, так при концентрації нафти:
  - 0,06 мг/л погіршуються смакові якості прісної води і риба набуває нафтового запаху,
  - понад 0,5 мг/л – риба гине,
  - понад 1,2 мг/л – гине планктон і бентос (донні організми),
- ❖ розмноження одноклітинної золотистої водорості, утворюючи пояс завширшки до 10 км і завтовшки 35 м, що рухається зі швидкістю 25 км на добу, знищуючи на своєму шляху все живе.

Методи визначення нафти у воді: ультрафіолетова (УФ) флуоресцентна спектроскопія, інфрачервона (ІЧ) спектроскопія, газова хроматографія, магнітометрія, хімічне маркування, ваговий аналітичний метод, заснований на екстракції нафти вуглеводнями чи хлороформом.

Засоби ліквідування аварійних викидів нафти: спалювання на танкері, якій потерпів аварію; збір механічним шляхом за допомогою сорбентів (силікагель, тальк, лігнін) або речовин, які переводять нафту в твердий стан; емульгування нафти за допомогою поверхнево-активних речовин; руйнування нафти мікробіологічним шляхом, використовуючи “пожирачі” нафти: на 40 мл океанічної води припадає 1 “нафтова” бактерія, а в забрудненої нафтою воді їх кількість збільшується до 400000.

Пам’ятаємо, що швидкість руйнування нафти залежить від освітленості, температури (в арктичних морях нафта може зберігатися впродовж 50 років), доступу кисню, видової різноманітності бактерій, складу нафти: так, парафінові вуглеводні легше випаровуються і розкладаються бактеріями ніж ароматичні і поліциклічні.

**Важкі метали** – це умовна назва металів з щільністю понад  $6 \text{ г/см}^3$  і відносною атомною масою понад 50 а.о.м., більшість з яких токсичні (цинк, кадмій, меркурій, хром, плюмбум, манган та ін.).

Вони потрапляють у води Світового океану зі стоком річок, вимиваються з поверхні, випадають з атмосфери. Головним їх джерелом є стічні води підприємств металургії і металообробки.

Вплив важких металів на гідробіоти залежить від їх токсичності, концентрації, доступності, здатності утворювати комплекси с органічними речовинами, гуміновими та фульвокислотами, стійкості у водному середовищі, здібності до алкілування – сполуки алкілмеркурію більш токсичні, а також від умов навколишнього середовища: температурі – при її підвищенні посилюється гідроліз солей з катіонами важких металів; сорбції органічними речовинами; рН води – зі зниженням рН токсичність багатьох металів виявляється при нижчих концентраціях, зростає їх доступність до водяних організмів; твердості води – при високому вмісті кальцію і магнію спостерігається конкуренція між ними і важкими

металами за надходження в організм гідробіонтів, що зменшує токсичність останніх і впливає на їх ГПК.

Методи визначення важких металів у воді: метод полум'яної фотометрії, атомно-адсорбційний спектральний аналіз, полярографічний аналіз, фотометричний аналіз.

**Забруднення сміттям і продуктами його спалювання, відходами виробництва,** які потрапляють з водами річок, з кораблів, спрямованими скиданнями у води Світового океану. Спектр відходів і сміття різний за кількістю, агрегатним станом, хімічним складом, токсичністю, впливом на біосферу, рослинний і тваринний світ, здоров'я людини

**Захоронення токсичних і радіоактивних відходів** на океанічному чи морському дні внаслідок пошкодження контейнерів спричинює забруднення небезпечними речовинами і радіонуклідами. Після Другої світової війни хімічна зброя Німеччини була разом з кораблями затоплена в Балтійському морі. Відпрацьовані реактори підлодок і відходи військово-промислового комплексу і АЕС захоронювали в такому корозійно агресивному середовищі як морська вода Карського моря і глибинні зони Атлантики.

**Мінеральні добрива,** які змиваються з полів чи потрапляють у води при їх внесенні, особливо при розпиленні з літаків, – найпоширеніші забрудники сполуками нітрогену і фосфору. Зокрема, в разі надходження в поверхні стоячі водойми значних кількостей нітрогенвмісних та фосфатних сполук з полів створюються умови для швидкого розмноження влітку синьо-зелених водоростей і погіршення стану водойм, їх заболочування, дрібнення, тобто **евтрофікації**, яка спричиняє:

- ❖ збільшення каламутності води;
- ❖ прогрівання верхніх шарів води;
- ❖ появу продуктів відновних реакцій  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , неприємного запаху і смаку води;
- ❖ створення гіпоксичних умов і прискорення процесів гниття;
- ❖ зниження рН води;
- ❖ загибель окремих видів гідробіонтів, фітопланктону і водоростей.

**Пестициди** – це назва засобів боротьби з бур'янами (гербіциди), комахами (інсектициди) і іншими шкідниками сільськогосподарських культур (зооциди), їх грибковими захворюваннями (мікоциди), які використовують для одночасного дозрівання врожаю (ретарданти, ауксини), скидання листя (дефоліанти), боротьби з масовим розмноженням водоростей (альгіциди), є найнебезпечнішими забрудниками гідросфери. Це пояснюється їх стійкістю в довкіллі, здатністю до біоаккумуляції в організмах, високою токсичністю для тварин і людей і канцерогенною природою (спричиняють отруєння, каліцтва, утворення злویкісних пухлин).

## Водні проблеми України

За запасами водних ресурсів річкового стоку на душу населення Україна посідає одне з останніх місць у Європі (на 1 жителя України припадає 1 тис.<sup>3</sup> м, в Європі – 4,6 тис. м<sup>3</sup>).

Отже, екологічними проблемами України, пов'язаними з водою є:

- ❖ нестача води в певних місцевостях;
- ❖ незадовільна якість води для питних потреб;
- ❖ забруднення вод Чорного та Азовського морів та зменшення їх біорізноманіття;
- ❖ забруднення річок та водосховищ пестицидами, мінеральними добривами, важкими металами, радіонуклідами, нафтопродуктами;
- ❖ підтоплення територій поблизу водосховищ;
- ❖ “цвітіння” вод водосховищ;
- ❖ зникнення малих річок;
- ❖ зсуви і селі в гірських районах.

У водосховищах Кременчуцької і Канівської ГЕС та в морях України накопичуються радіонукліди. 20% акваторії Чорного моря вважають гострокризовими, ще 67% – кризовими. Це зумовлено підвищенням рівня радіоактивності внаслідок аварії на ЧАЕС, підняття шару гідрогенсульфуру до глибини близько 100 м, який збільшується внаслідок скидання в море неочищених господарсько-побутових стічних вод з високим вмістом органічних речовин, збільшенням концентрації забрудників у зв'язку з зменшенням річкового стоку.

Останнім часом зменшення використання добрив і пестицидів у сільському господарстві Криму та південних областей України дещо поліпшило екологічну ситуацію в морях, про що свідчить збільшення біологічної продуктивності. Однак у Чорному і Азовському морях відкрито нові родовища нафти, природного газу, газогідрату, поклади залізних, титанових та цирконієвих руд, залізо-манганових конкрецій, дрібні зерна алмазів, золото, срібло, самородні мідь і свинець. Із початком видобутку цих копалин значно зростає ймовірність виникнення кризових ситуацій.

Що однією проблемою України є забруднення її підземних вод, в які потрапляють нафта і продукти її переробки у разі протікання нафтопроводів, внаслідок втрати нафти під час добування чи перегонки, при бурінні свердловин; різноманітні забрудники зі звалищ побутових і промислових відходів, при будівництві метро.

На завершення курсу лекцій слід зазначити, що вивчення гідрохімії і погляд на екологічні проблеми гідросфери з точки зору хімії необхідні і важливі як з науково-дослідної позиції, так і з позиції теорії пізнання для отримання досконалої природознавчої освіти і формування цілісного світозору.

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 351с.
3. Горев Л.М., Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Гідрохімія України. К.: Вища школа, 1989.– 307с.
4. Пелешенко В.І., Хільчевський В.К. Загальна гідрохімія: К.: Либідь, 1997. – 384с.
5. Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред.. С.Г. Орадовского. Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 208 с.
6. Руководство по химическому анализу вод суши / Под ред. А.Д. Семёнова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
7. Перельман А.И. Геохимия природных вод . М.: Наука, 1982. – 154 с.
8. Анализ объектов окружающей среды. Инструментальные методы / Под ред. Р. Сониасси. – М.: Мир, 1993. – 78 с.
9. Кульский Л.А., Левченко Т.М., Петрова М.В. Химия и микробиология воды. – К.: Вища школа, 1987. – 175 с.
10. Білявський Г.О., Падун М.М., Фурдуй Р.С. Основи загальної екології: Підручник для вузів. Вид 2-е. – К.: Либідь, 1995. 308 с.



**Навчальне видання**

**Федорова Галина Володимирівна**

**ГІДРОХІМІЯ І МЕТОДИ ГІДРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ**

**Конспект лекцій**

Підп. до друку 29.09.05  
Умовн. друк. арк. 5.8

Формат 60x84/16  
Тираж 100

Папір офс.  
Зам. №

---

Надруковано з нового оригінал-макета

---

Одеський державний екологічний університет  
65016, Одеса, вул. Львівська, 15

---