

Evaluarea calității apei subterane pe baza analizei chimice complete

CUPRINS

Introducere	2
1. Verificarea corectitudinii analizelor chimice complete	2
2. Stabilirea compoziției chimice probabile.....	4
3. Calculul durității apei	5
4. Clasificarea apelor subterane	6
5. Compararea caracteristicilor chimice (formula ionică).....	7
6. Reprezentarea grafică a rezultatelor analizei chimice complete.....	7

Introducere

Analizele chimice complete pentru apa subterană are ca obiective determinarea concentrației **ionilor** identificați, exprimată de cele mai multe ori în **mg/litru**.

Rezultatele analizelor chimice complete (**Tabelul 1**) sunt utilizate pentru:

- stabilirea **caracterului chimic** predominant, informație utilizată pentru evaluarea sursei și traseului apelor subterane
- aprecierea **potabilității** apei subterane pe baza standardelor existente
- calculul durtății apei, parametru esențial pentru stabilirea utilității apei subterane

Tabelul 1. Rezultatele unei analize chimice complete pentru o probă de apă

Anion			Cation		
Denumire	Simbol	Concentrație [mg/litru]	Denumire	Simbol	Concentrație [mg/litru]
Clor	Cl^{-1}	18,0	Sodiu	Na^{+1}	26,3
Sulfat	SO_4^{-2}	11,5	Potasiu	K^{+1}	7,0
Carbonat	HCO_3^{-1}	195,2	Calciu	Ca^{+2}	25,0
Azotat	NO_3^{-1}	3,5	Magneziu	Mg^{+2}	17,0
			Amoniu	NH_4^{+1}	1,0

Interpretarea corectă a rezultatelor unei analize chimice complete parcurge următoarele etape:

- Verificarea corectitudinii analizei chimice
- Stabilirea compoziției chimice probabile
- Calculul durtății apei
- Clasificarea apelor subterane
- Compararea caracteristicilor chimice (formula ionică)
- Reprezentarea grafică a rezultatelor

1. Verificarea corectitudinii analizelor chimice complete

Metoda de verificare a corectitudinii analizelor chimice complete se bazează pe este echilibru dintre conținuturile de **anioni** și **cationi** identificați. Criteriul cantitativ de verificare este:

$$\varepsilon = \left| \frac{rA - rC}{rA + rC} \right| \cdot 100 < 2\%$$

în care

rA -conținutul în miliechivalenți pentru anioni

rC -conținutul în miliechivalenți pentru cationi

Conținutul în **miliechivaneți** al unui **ion** se calculează raportând conținutul exprimat în **miligrame /litru** la **echivalentul chimic** al ionului respectiv. Spre exemplu, pentru anionul **clor**, cu un conținut de **18,0 mg/l (Tabelul 1)**, conținutul exprimat în **miliechivaneți** se calculează astfel:

- Echivalentul chimic pentru clor (E_{Cl}) se calculează cu formula:

$$E_{Cl} = \frac{\text{Masa_atomica_a_clorului}}{\text{Valenta_clorului}} = \frac{35,45}{1} = 35,45$$

- Conținutul în miliechivaneți (rCl) se calculează cu formula:

$$rCl = \frac{\text{Conținutul_in_mg_litru}}{E_{Cl}} = \frac{18,0}{35,45} = 0,51$$

Ion	Masa atomică	Valență	Echivalent chimic
Cl^{-1}	35,45	1	34,5
SO_4^{-2}	96,06	2	48,03
HCO_3^{-1}	62,00	1	62,00
NO_3^{-1}	61,02	1	61,02
Na^{+1}	22,99	1	22,99
K^{+1}	39,10	1	39,10
Ca^{+2}	40,08	2	20,04
Mg^{+2}	24,31	2	12,15
NH_4^{+1}	18,01	1	18,01

Ținând seamă de caracteristicile chimice ale anionilor și cationilor identificați (**Tabelul 2**), pe baza rezultatelor analizei chimice complete (**Tabelul 1**) se calculează conținutul în miliechivaneți pentru toți anionii (**Tabelul 3**). Utilizând conținuturile în **miliechivaneți/litru** (rmval/l) se verifică dacă rezultatele analizei chimice complete îndeplinesc criteriul cantitativ de corectitudine:

Anioni	Conținut			Cationi	Conținut		
	[mg/l]	[rmval/l]	[r%]		[mg/l]	[rmval/l]	[r%]
Cl^{-1}	18,0	0,51	6,27	Na^{+1}	26,3	1,14	14,02
SO_4^{-2}	11,5	0,24	2,95	K^{+1}	7,0	0,23	2,84
HCO_3^{-1}	195,2	3,20	36,36	Ca^{+2}	25,0	1,29	15,86
NO_3^{-1}	3,5	0,06	0,74	Mg^{+2}	17,0	1,40	17,22
-	-	-	-	NH_4^{+1}	1,0	0,06	0,74
TOTAL	-	4,01	49,32	TOTAL	-	4,12	50,68

$$\varepsilon = \frac{|4,01 - 4,12|}{4,01 + 4,12} \cdot 100 = 1,33\% < 2\%$$

Pentru rezultate analizei chimice complete analizate echilibrul chimic dintre conținuturile de anioni și cationic identificați este satisfăcător, conform criteriului cantitativ ales ($\varepsilon < 2\%$).

2. Stabilirea compoziției chimice probabile

Compoziția chimică probabilă a apei se stabilește pe baza conținuturilor principalelor grupări chimice prezente, exprimate în procente echivalente ([r%] din **Tabelul 4**).

Tipul grupării		Simbol	Componenți	Cantități de reacție[r%]	
				Pe componenți	TOTAL
ACIZI	PUTERNICI	a	$Cl^{-1} + SO_4^{-2} + NO_3^{-1}$	6,27+2,95+0,74	9,96
	SLABI	b	HCO_3^{-1}	39,36	39,36
BAZE	PUTERNICE	c	$Na^{+1} + K^{+1}$	14,02+2,84	16,86
	SLABE	d	$Ca^{+2} + Mg^{+2} + NH_4^{+1}$	15,86+17,22+0,74	33,82

Ținând seama de **ordinea de reacție** a principalelor **tipuri de grupări** și lucrându-se cu procente echivalente, compoziția chimică probabilă a apei analizate (**Tabelul 1**) se stabilește prin următoarea succesiuni de operații:

- $NaCl = 2 \cdot 6,27 = 12,54\%$
 - rest $Na = 14,02 - 6,27 = 7,75\%$
- $Na_2SO_4 = 2 \cdot 2,95 = 5,90\%$
 - rest $Na = 7,75 - 2,95 = 4,80\%$
- $NaNO_3 = 2 \cdot 0,74 = 1,48\%$
 - rest $Na = 4,80 - 0,74 = 4,06\%$
- $NaHCO_3 = 2 \cdot 4,06 = 8,12\%$
 - rest $HCO_3 = 39,36 - 4,06 = 35,30\%$
- $KHCO_3 = 2 \cdot 2,84 = 5,68\%$
 - rest $HCO_3 = 35,30 - 2,84 = 32,46\%$
- $Ca(HCO_3)_2 = 2 \cdot 15,86 = 31,72\%$
 - rest $HCO_3 = 32,46 - 15,86 = 16,60\%$
- $Mg(HCO_3)_2 = 2 \cdot 16,60 = 33,20\%$
 - rest $Mg = 17,22 - 16,60 = 0,62\%$
 - rest $NH_4 = 0,74\%$

Cantitățile necombinate de **magneziu** (0,62%) și **amoniu** (0,74%) , rezultate din erorile de analiză ($\varepsilon = 1,33\%$: neînchiderea echilibrului dintre anioni și cationi), nu pot modifica essential compoziția chimică a apei.

3. Calculul durtății apei

Duritatea totală (D_T) a apei este determinată de conținutul total de săruri de **calciu** și **magneziu** și are două componente:

$$D_T = D_p + D_t$$

- **Duritatea permanentă** (D_p), determinată de conținutul de sulfați și cloruri de calciu și magneziu;
- **Duritatea temporară** (D_t), deteminată de conținutul de hidrocarbonați de calciu și magneziu.

Duritatea apei se exprimă în diverse unități de măsură stabilite pe baza conținutului de miliechivalenți de calciu și magneziu combinați în săruri stabile (sulfați și cloruri) sau instabile (hidrocarbonați):

- Grad german (grad hidrotimetric) [$^{\circ}h$]:

$$\circ 1 \frac{mval}{litru} Ca(Mg) = 2,8^{\circ}h$$

(apa care conține un mval de calciu sau magneziu la un litru are duritatea 2,8 grad german/hidrotimetric)

- Grad francez
 - $1^{\circ}h = 1,79grad_francez$
- Grad englez
 - $1^{\circ}h = 1,79grad_englez$
- Grad american
 - $1^{\circ}h = 1,04grad_american$

Apa a cărei compoziție chimică probabilă a fost stabilită pe baza conținuturilor de săruri de calciu și magneziu (**Tabelul 3** și **Tabelul 4**) are:

- **Duritatea permanentă** (D_p), determinată de conținutul de sulfați și cloruri de calciu și magneziu, săruri care nu se depun pe pereții vaselor în care este fiartă apa, dar inexistente în apa analizată, are valoarea:

$$D_p = 0$$

- **Duritatea temporară** (D_t) este determinată de conținutul de hidrocarbonați de calciu și magneziu care se depun pe vasele în care este fiartă apa, producând acea crustă dură cunoscută sub denumirea de "piatră" și are valoarea:

$$D_t = (rCa + rMg) \cdot 2,8 = (1,29 + 1,40) \cdot 2,8 = 7,53^{\circ}h$$

- **Duritatea totală** (D_T), sumă a durtății permanente și temporare, are valoarea :

$$D_T = D_p + D_t = 0 + 7,53^{\circ}h = 7,53^{\circ}h$$

4. Clasificarea apelor subterane

Clasificarea apelor subterane pe baza indicilor lui Palmer separă apele subterane în funcție de caracterul acid sau bazic al acestora, determinat de condițiile în care sunt acumulate. Indicii lui Palmer ($S_1, S_2, S_3, A_1, A_2, A_3$; **Tabelul 5**) se stabilesc în funcție de conținutul în miliechivalenți/litru al ionilor și cationilor din apa analizată (**Tabelul 4**).

Tabelul 5. Indicii lui Palmer			
ACIZI	BAZE		
	PUTERNICE (c) $Na^{+1} + K^{+1} + Li^{+1}$	SLABE (d) $Ca^{+2} + Mg^{+2}$	FOARTE SLABE (e) $Fe^{+2} + Al^{+3}$
PUTERNICI (a) $Cl^{-1} + SO_4^{-2} + NO_3^{-1}$ Produc salinitatea	S_1 Salinitate primară	S_2 Salinitate secundară	S_3 Salinitate terțiară
SLABI (b) $CO_3^{-2} + HCO_3^{-1} + S^{-2}$ Produc alcalinitatea	A_1 Alcalinitate primară	A_2 Alcalinitate secundară	A_3 Alcalinitate secundară

Clasificarea apelor subterane se face în funcție de numărul indicilor palmer și raportul cantitativ al bazelor și acizilor (**Tabelul 6**).

Tabelul 6. Indicii lui PALMER			
Clasa	Indicii	Formula	Caracterizarea apelor
I	$S_1, A_1, A_2, (A_3)$	$a < c$	alcaline moi, asociate în special rocilor cristaline și zăcămintelor petrolifere.
II	$S_1, A_2, (A_3)$		de tip intermediar
III	$S_1, S_2, A_2, (A_3)$		dure, asociate rocilor sedimentare
IV	$S_1, S_2, (A_3)$		cu compoziție apropiată de a apelor marine sau freatice din regiuni secetoase
V	$S_1, S_2, S_3, (A_3)$		acide, asociate zăcămintelor de minereuri, cu concentrații ridicate în ioni de hidrogen și metale grele.

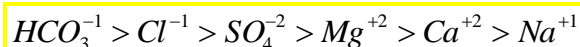
Apa analizată (**Tabelul 4**), cu: $a=9,96$; $b=39,36$; $c=16,86$ și $d=33,82$, are indicii lui Palmer:

- $S_1 = 9,96(a) + 9,96(c) = 19,92$; rest $c = 16,86 - 9,96 = 6,90$
- $A_1 = 6,90(c) + 6,90(b) = 13,80$; rest $b = 39,36 - 6,90 = 32,46$
- $A_2 = 32,46(b) + 32,46(d) = 64,92$; (rest $d = 33,82 - 32,46 = 1,36$ datorat imperfecțiunii analizei chimice : $\varepsilon = 1,33\%$).

Apa studiată, cu indicii lui PALMER: S_1, A_1, A_2 , se încadrează în clasa I, fiind o apă alcalină moale ce poate fi asociată rocilor cristaline sau zăcămintelor de petrol.

5. Compararea caracteristicilor chimice (formula ionică)

Formula ionică se stabilește așezând de la stânga la dreapta, în ordine descrescătoare cantitățile de reacție în procente: întâi grupa **anionilor** și apoi cea a **cationilor**. Pentru apa analizată (**Tabelul 3**) formula ionică este:



Formula ionică permite identificarea apelor care au aceeași origine și compararea compoziției chimice a apelor cu caracteristicile fizico-chimice ale rocii magazin (**Tabelul 7**).

Tabelul 7. Relația dintre formula ionică-originea și caracteristicile rocilor magazin		
Caracteristica dominantă	Caracteristica secundară	Formula ionică
CALCAR	DOLOMIT	$CO_3^{-2} > SO_4^{-2} > Cl^{-1} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Na^{+1}$
CALCAR	DOLOMITIC, GIPS, CLORURI	$CO_3^{-2} > SO_4^{-2} > Cl^{-1} > Ca^{+2} > Na^{+1} > Mg^{+2}$
CALCAR	CLORURI și INTERCALATII ARGILOASE	$CO_3^{-2} > Cl^{-1} > SO_4^{-2} > Ca^{+2} > Na^{+1} > Mg^{+2}$
CALCAR	DOLOMIT	$CO_3^{-2} > Cl^{-1} > SO_4^{-2} > Ca^{+2} > Mg^{+2} > Na^{+1}$
NISIPURI și ARGILE	CLORURI	$Cl^{-1} > SO_4^{-2} > CO_3^{-2} > Na^{+1} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$
NISIPURI și GIPS	CLORURI	$SO_4^{-2} > Cl^{-1} > CO_3^{-2} > Na^{+1} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$

Formula ionică a rocii apei analizate indică o rocă magazin **calcaroasă** în care mai mult de 50% din **calciu** a fost înlocuit de **magneziu**.

6. Reprezentarea grafică a rezultatelor analizei chimice complete

Reprezentarea grafică a rezultatelor analizelor chimice are ca obiective:

- Evidențierea caracteristicilor chimice predominante
- Compararea analizelor chimice pentru mai multe tipuri de ape

Tipurile de reprezentări grafice sunt numeroase. Două exemple frecvent utilizate sunt :

- **Diagram PIPER (Fig.1)** care utilizează pentru reprezentare grafică procentele ionilor exprimate în funcție de conținutul în miliechivalenți/ litru (**Tabelul 3**).
- **Diagrama Schoeller –Berkaloff (Fig.2)** care utilizează pentru reprezentarea grafică a rezultatelor analizei chimice complete, conținuturile exprimate în miligrame/litru (**Tabelul 1**).

Notă. Cele două figuri (Fig.1 și Fig2.) utilizează diagrame preluate din : <https://www.researchgate.net/figure/a-Piper-diagram-of-sample-points-b-Schoeller-Berkaloff-diagram-of-sample-points-in fig4 307621819>.

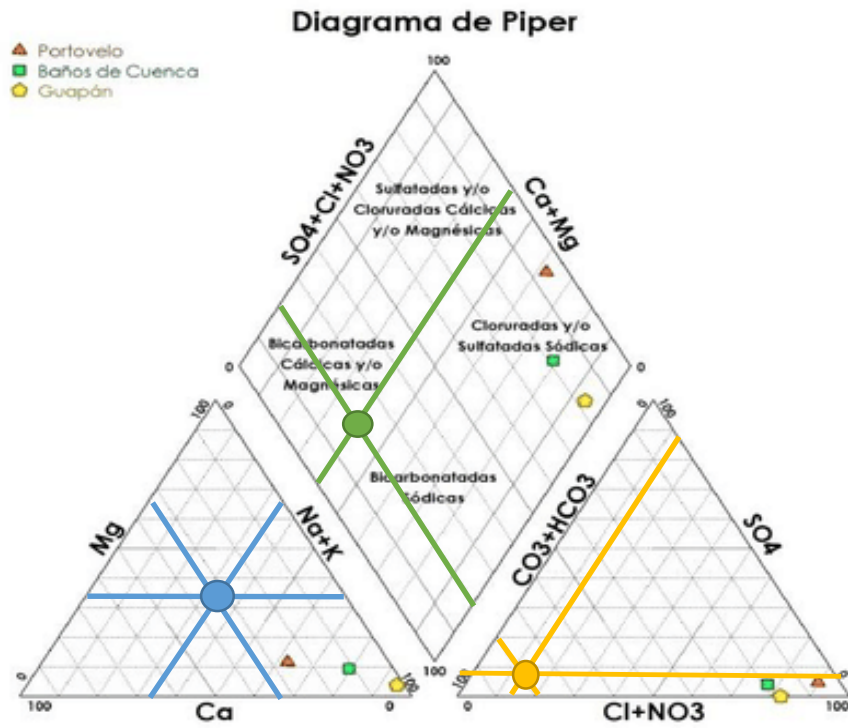


Fig.1. Diagrama PIPER

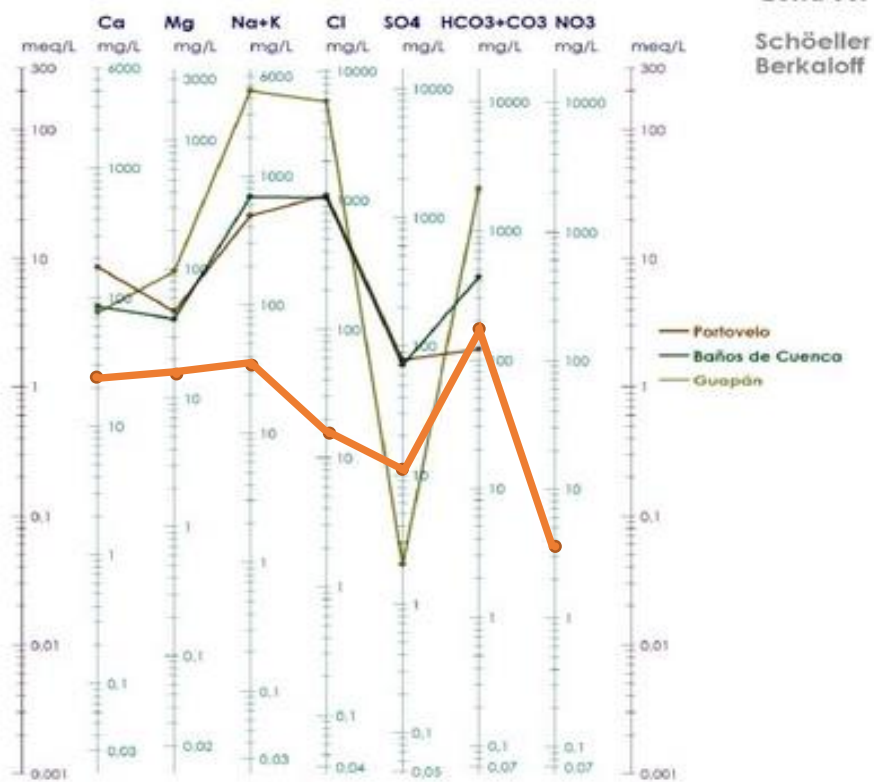


Fig.2. Diagrama SCHOELLER- BERKALOFF