

Vēsturisko datu par pamatjonu koncentrāciju Latvijas pazemes ūdeņos validācija

Jānis Teterovskis, Andis Kalvāns, *University of Latvia*

Kopsavilkums. Darbā ir izvērtēta vēsturisko datu par pamatjonu koncentrāciju pazemes ūdeņos Latvijā ticamība, analizējot garākās pieejamās datu rindas no individuāliem pazemes ūdens monitoringa punktiem. Izvērtējot vēsturiski izmantotās analītiskās metodes, ir izstrādāti kritēriji, kā identificēt kļūdainos mērījumus datu rindās. Tajā skaitā izmantojot kopējās validācijas kritēriju (KVK), kas tiek aprēķināts daļot vienīgo tieši noteiktā katjona (Ca^{2+}) ekvivalentu koncentrāciju ar visu tieši noteikto anjonu (HCO_3^- , SO_4^{2-} un Cl^-) ekvivalentu koncentrācijas summu. Ir konstatēts, ka 4 % līdz 6% no Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra (LVGMC) uzturētajā pazemes ūdens ķīmiskā sastāva datu bāzē iekļauto pazemes ūdeņu sastāva analīžu rezultāti, iespējams, ir kļūdaini. Identificētie iespējamie kļūdu avoti ir nepareiza ūdens paraugu ievākšana un uzglabāšana (parauga sasaldšana vai atšķaidīšana ar nokrišņu ūdeņiem) un rupjas kļūdas veicot ķīmisko analīzi.

Atslēgas vārdi: pazemes ūdens analīzes, validācijas kritēriji, ūdens ķīmiskais sastāvs, pamata joni.

I. IEVADS

A. Situācijas apraksts

Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs (LVGMC) uztur datu bāzi par pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu, kurā ir apkopota nozīmīga daļa jebkad veikto Latvijas pazemes ūdens ķīmiskā sastāva analīžu rezultāti. Senākie apkopotie dati ir iegūti vēl pirms otrā pasaules kara, tomēr vērā ņemas datu apjoms parādās pagājušā gadsimta otrajā pusē, kad tika veiktas plašas ģeoloģiskās kartēšanas, derīgo izrakteņu meklēšanas un ūdens apgādes sistēmu ierīkošanas kampaņas, kā arī ierīkotas pirmās pazemes ūdeņu monitoringa stacijas. Kopējais datu apjoms ir vairāki desmiti tūkstošu ierakstu. Šie dati ir svarīgi sava apjoma dēļ un aptver visus ūdens nesošos horizontus un visu valsts teritoriju. Augsto ģeoloģisko pētījumu izmaksu dēļ nav sagaidāms, ka pārskatāmā nākotnē būs iespējams iegūt līdzīga apjoma datus izmantojot mūsdienīgas analītiskās metodes. Tāpēc nepieciešams izvērtēt šo datu ticamību, piemēram [2], [3], [4], [5], [6], lai tos varētu izmantot veidojot pazemes ūdens veidošanās modeli.

Datu rindas par pazemes ūdeņu sastāvu atsevišķās monitoringa stacijās ir pieejamas sākot jau ar 1961. gadu. Mūsu praktiskajā pētījumā šo pašu monitoringa staciju paraugu dati analizēti ar mūsdienīgām metodēm, lai pārliecinātos vai pagājušā gadsimta vidū iegūtie rezultāti izmantojami pazemes ūdeņu veidošanās procesu modelēšanā salīdzinot analītiskās metodes un rezultātus. LVGMC atskaitēs nav atsaucies uz konkrētu metodiku pazemes ūdeņu analīzēm, bet pēc analīžu protokolos uzrādītajiem rezultātiem [2], [3], [4], [5], [6] var secināt, ka šīs analīzes ir veiktas ar dzeramajam ūdenim un minerālūdeņiem pielietotajiem

standartiem [1], [13]. Tātad ir noteikti tikai dzeramā ūdens kvalitāti nosakoši elementi vai joni. Parasti tā ir kopējā cietība, dzelzs, alumīnijs, sulfāti, hlorīdi, nitrāti un kalciji. Nātrija un kālija joni izrēķināti un uzdoti kā Na jonu koncentrācija. Parasti tiek pieņemts, ka kālija jonu daudzums ir salīdzinoši mazs [1] un aprēķinos tiek izmantota Na molmasa. Tā kā daži komponenti tiek izrēķināti pēc attiecīgajām formulām jonu bilance, protams, sakrītīs. Tomēr tas nedos patiesu priekšstatu par attiecīgā parauga ķīmiskā sastāva analīžu ticamību. Pašlaik nosakot visu pamatjonu koncentrācijas, īpaši katjonu koncentrācijas, kas tiek noteiktas ar ļoti precīzām metodēm atbilstoši standartiem [7], [8] var spriest par to patieso masas daļu ūdenī. Tomēr situāciju sarežģī tas, ka pazemes ūdeņos, pamatjonus veidojošie elementi var atrasties dažādās migrācijas formās [9], kas ne vienmēr ir jonu veidā un var apgrūtināt jonu bilances sastādīšanu, jo pamata anjoni tiek noteikti pēc metodikas, kas paredzēta jonu noteikšanai [10]. Tāpat arī netika noteikti visi iespējamie anjoni – ļoti bieži nav datu par silikātiem, fosfātiem, fluorīdiem un kompleksajiem anjoniem. Tāpēc iepriekšējo datu validācijai var izmantot tikai tos jonus, kas tiek noteikti tieši. Izpētītajos ūdens analīžu protokolos [2], [3], [4], [5], [6] visas analīzes tika veiktas laboratorijā tāpēc lauka metodes [1] ar to precizitātes apšaubāmību varam atmet.

B. Pazemes ūdeņu plūsmas un sastāva mainības raksturojums

Pazemes ūdeņu aprīte ir lēns process, ko vispārīgā gadījumā nosaka nokrišņu ūdens infiltrācija reljefa paaugstinājumos augstienēs un atslodze jeb izplūšana zemes virspusē vai ūdens tilpņu gultnē reljefa pazeminājumos. Artēzisko pazemes ūdeņu papildināšanās apjoms Latvijā ir novērtēts aptuveni 7 līdz 8 miljoni m^3 /dienā [17]. Tas aptuveni atbilst 3 km^3 /gadā. Pazemes ūdens tilpums aktīvajā ūdens apmaiņas zonā [17] līdz 300m dziļumam, pieņemot, ka iežu porainība ir aptuveni 20% ir gandrīz 4 tūkstoši km^3 . Tātad pazemes ūdens apmaiņas laiks ir vairāki gadu tūkstoši. Pazemes ūdens vecums (laiks no infiltrācijas brīža) aktīvajā ūdens apmaiņas zonā Baltijas Artēziskajā Baseinā var sasniegt vākus desmitus tūkstošus gadu [18, 19]. CFC (hlor–fluor ogļūdeņraži) koncentrācijas pētījumi pazemes ūdeņos Latvijā norāda, ka 20m dziļumā ūdens vecums jau ir 30-40 gadi, bet 50m dziļumā jau vairāk kā 55-60 gadi [23], bet pazemes ūdeņu atslodzes zonās šis vecums būs ievērojami lielāks.

Pazemes ūdens sastāvu nosaka galvenokārt to mijiedarbība ar ietverošajiem iežiem. Nozīme ir gan sākotnējam ūdens sastāvam, gan mijiedarbības ilgumam, gan arī atšķirīgas izcelsmes pazemes ūdens piejaukumam. Pazemes ūdens sastāva veidošanos noteiks gan ietverošo iežu sastāvs, gan vēl lielākā mērā arī tas, kādiem iežiem dotais ūdens ir filtrējies

cauri un vai ir notikusi atšķirīgas izcelsmes ūdens masu sajaukšanās.

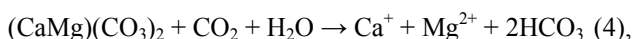
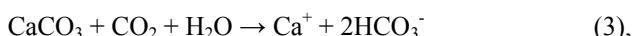
Pazemes ūdens plūsmu virzošais spēks ir nokrišņu infiltrācija, savukārt plūsmu virzienu noteiks ģeoloģiskā uzbūve un atslodzes apgabalu izvietojums. Nevienam no šiem trim faktoriem pēdējos aptuveni 10 tūkstošos gadu, kopš pēdējā ledus laikmeta beigām [20] nav būtiski mainījies. Tā kā pazemes ūdens aprīte, kā aprakstīts iepriekš, ir ārkārtīgi lēns process, var secināt, ka arī pazemes ūdens plūsmu konfigurācija pēc ledus laikmeta nav būtiski mainījusies. Tas nozīmē, ka jebkuras sistemātiskas sastāva izmaiņas notiks pakāpeniski ilgstošā laika periodā, ko kontrolēs pakāpeniska ūdens masu sajaukšanās plūsmas dispersijas un difūzijas rezultātā [21]. Savukārt novērotajām pazemes ūdens sastāva izmaiņām būs nejaušu fluktuāciju raksturs, ko lielā mērā var noteikt ūdens paraugu ievākšanas radītās perturbācijas. Izņēmums, protams, ir reģioni ar intensīvu ūdens ieguvu, tādi kā Rīgas un Jelgavas apkārtnē, kur pagājušā gadsimta 70, 80 un 90-tajos gados bija vērojami ļoti būtiska pazemes ūdeņu pjezometrisko līmeņu pazemināšanās [22]. Tomēr arī šajā gadījumā novērojums, kas nav veikti tiešā ūdensgūtnu tuvumā kosntatētās ķīmiskā sastāva izmaiņas ir pakāpeniskas. Augstāk minētais attiecas uz pazemes ūdeņiem, kam nav nepastarpināta hidrauliskas saistības ar virszemes ūdeņiem, kuru sastāvas var dinamiski mainīties, gan meteoroloģisku, gan antropogēnu faktoru iedarbības rezultātā.

C. Pazemes ūdeņu veidojošo ķīmisko reakciju apskats

Pazemes ūdeņu plūsmas no to veidošanās augsnē un gruntsūdeņu zonā līdz atslodzes vietām avotos, upēs, ezeros un jūrā ir daļa no ūdens aprītes dabā cikla. Galvenie jonu rašanās avoti pazemes ūdeņos ir infiltrācijas ūdens, t.sk. nokrišņu ūdenī izšķīdušie sāļi, ūdens mijiedarbība ar ietverošajiem iežiem, reliktis pazemes ūdens, kas veidojies citos klimatiskajos un ģeoloģiskajos apstākļos ģeoloģiskajā pagātnē un mijiedarbība starp šiem procesiem.

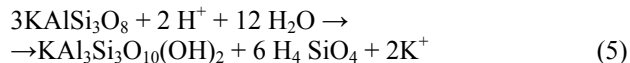
Galvenie minerāli, kuriem šķīstot Latvijas pazemes ūdeņos nonāk pamatjoni ir kalcīts $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, dolomīts $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ģipsis $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, albīts $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, kālija laukšpati $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, smektitu minerāli (glaukonīts), $(\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Al},\text{Fe})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, illīts $[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{K}(\text{Mg},\text{Ca}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, muskovīts $\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$ [9].

Nozīmīgākā reakcija, kas sekmē iežu šķīšanu (dēdēšanu) un to pāriešanu ūdenī jonu veidā ir ogļskābās gāzes šķīšana ūdenī (1) ar tam sekojošu ogļskābes disociāciju (2), kas sekmē dēdēšanas procesus (3; 4), arī silikātu minerālu dēdēšanu (5).



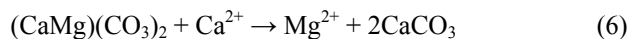
Sulfātjonu rašanās (tajā skaitā arī Ca^{2+} jonu rašanās) notiek ģipsim vienkārši izšķīstot ūdenī, šķīdība 2,06 g/l [11]

Kālija joni rodas dažādiem mālu minerāliem ūdens un H^+ jonu klātbūtnē pārejot no viena otrā, piemēram [9],[12]:



Svarīgi ir atcerēties, ka nozīmīgs CO_2 avots ir dzīvo organismu (augu sakņu, baktēriju, mikroskopisko sēņu u.c.) darbības, kas vidē var izdalīt arī organiskās skābes vai augsnes šķīdumos katjonus tieši aizstāt ar H^+ joniem, tādējādi ievērojami sekmējot dēdēšanas procesus [25].

Katjonu relatīvās koncentrācijas bieži kontrolē jonu apmaiņas reakcijas – ūdenim mijiedarbojoties ar mālu vai karbonātu minerāliem viens katjons var tikt aizstāts ar citu:



II. PAZEMES ŪDEŅU SASTĀVA VALIDĀCIJAS KRITĒRIJI

Nav pamata apšaubīt metodiku pēc kuras tika tieši noteikti anjoni un kalciji [1]. Pašlaik bieži izmantotā anjonu noteikšanas metodika [10] tikai nedaudz atšķiras no atskaitēs [2], [3], [4], [5], [6] minēto anjonu noteikšanas metodikas. Sulfātjonus tāpat nosaka turbidimetriski, tikai atšķiras duļķojuma sagatavošanas metodika. Hidrogēnkarbonātus agrāk noteica titrējot ar indikatoru, savukārt mūsdienās potenciometriski titrējot. Hlorīdjonu noteikšanas metodikas var atšķirties ar titrantu un indikatoriem, pašlaik izmantotajam argentometrisko titrēšanu. Ģeoloģijas fondos esošajās atskaitēs iekļautajos protokolos līdz 1995. gadam no katjoniem vienīgi kalciji tika noteikti tieši. Pašlaik kalciju visbiežāk nosaka ar atomu absorbcijas spektrometrijas metodi [7], kas ir precīzāka par iepriekš izmantoto kompleksometriskās titrēšanas metodi [13]. Kopīgais nātrijs un kālija jonu daudzums tika aprēķināts pieņemot, ka kālija jonu nozīme nav ņemama vērā un Na un K jonu kopīgā molmasa tika pieņemta par 23 [1]. Tātad jonu balance nevar kalpot par analīžu ticamības kritēriju, jo tā ir izmantota, lai aprēķinātu atsevišķu nozīmīgu komponentu koncentrācijas.

Šeit ierosinām par kritēriju ķīmisko analīžu ticamības validācijai izmantot tieši noteiktās kalcija koncentrācijas mgkv/l attiecību pret anjonu summāro koncentrāciju mgkv/l un nosaucot to par KVK (kopējais validācijas kritērijs), kas ir bezdimensijas parametrs. Šāds kritērijs ir izraudzīts jo LVGMC datu bāzēs visās pieejamajās analīzēs tikai visi anjoni un kalcija jons tika noteikti tieši.

Kā jau iepriekš tika minēts pazemes ūdeņu sastāva izmaiņas var būt tikai pakāpeniskas. Izņēmums ir sekli iegulošie ūdeņi un gadījumi, kur cilvēka darbība tieši ietekmē ūdens sastāvu. Izslēdzot šos specifiskos gadījumus var uzskatīt, ka vienam urbam vai avotam regulāri veiktās ūdens sastāva analīzes ir viena parauga dažādi mērījumi uz ko var attiecināt klasiskās eksperimentālo datu statistiskās apstrādes metodes. Sekojošā analīze ir veikta pie drošības pakāpes 0,95. Kā apšaubāmus var uzskatīt rezultātus, kuri atrodas ārpus atbilstoši aprēķināta drošības intervāla.

Izvērtējumu aprēķina moduli no dotā mērījuma vērtības un vidējās dotās datu rindas vērtību starpību izdalot ar standartnovirzi pie drošības pakāpes 0,95 [24]. Ja starpība ir lielāka par Stjudenta koeficientu pie attiecīgās drošības pakāpes 0,95, tad rezultāts uzskatāms par rupju kļūdu [24] un to izslēdz no tālākiem aprēķiniem.

Ja pie drošības pakāpes 0,95 KVK ir ārpus drošības intervāla (piemēram, 1. tabula Nr.11) tad šis rezultāts jāuzskata par rupju kļūdu un no tālākiem aprēķiniem jāizslēdz. Tāpat jāizvērtē rezultāti, kas ir mazāki par vienu (1. tabula Nr.7., 9., 10.). To dara atsevišķi izvērtējot katra jona koncentrācijas izmaiņas. Šāda kritērija pielietošana atviegloja jonu analīžu ticamības izvērtējumu, jo tas ir vienkāršāk nekā atsevišķi izvērtēt katra jona analīzes ticamību. Bez tam tas dod iespēju kā rupjas kļūdas atņemt tos rezultātus, kuri, analizējot pa joniem pie tādas pašas drošības pakāpes, tādi nebūtu. Tomēr šis kritērijs neizslēdz rezultātus, kuros kļūda radusies ūdens paraugam iztvaikojot no nepareizi aizvērtā paraugu uzglabāšanas trauka vai paraugs sasalis transportēšanas laikā. Tātad KVK kritērijs der ķīmisko analīžu rezultātu ticamības pārbaudei, bet, ja vienlaicīgi vienādi izmainās Ca^{2+} un HCO_3^- jonu koncentrācijas – tas ir parauga nepareizas glabāšanas rezultāts (paraugs sasalis), ja Na^+ un Cl^- jonu izmaiņas sakrīt – tas skaidrojams ar Na-Cl tipa ūdens piejaukumu.

III. NOVĒROJUMU DATU IZVĒRTĒJUMA PIEMĒRI

Tālāk ir izvērtēti ūdens ķīmiskā sastāva novērojumi trīs monitoringa postešos: Baldonē (nr. 1508) un Inčukalānā (1492), kur tiek novērots ūdens sastāvs Burtņieku ūdens horizontā, un Baltezerā, kur tiek novērots ūdens sastāvs Kvartāra ūdens horizontā, līdzās Baltezersa ūdens gūtnī.

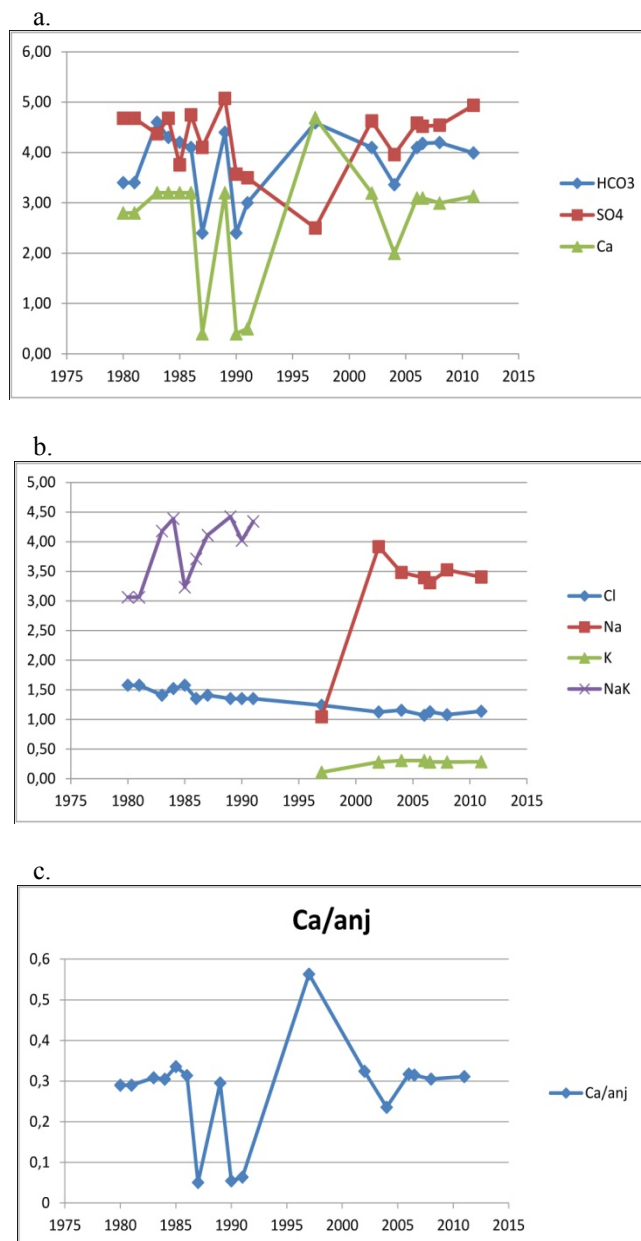
A. Baldones monitoringa postenis

Baldones monitoringa postena ūdens ķīmisko analīžu rezultāti vērtēti no 1980. gada līdz 2011. gadam. Kā redzams no rezultātu attēlojošā punktu izvietojuma 1.c attēlā, KVK ir lielums, kas īpaši nemainās, tomēr daži rezultāti ir ļoti atšķirīgi. Papētot tuvāk visu jonu analīžu rezultātus, kas uzrādīti attēlā 1.a., rodas aizdomas par rupjām kļūdām analīžu rezultātos, jo nav nekāda pamata uzskatīt, ka dažos paraugos (1990. gads) Ca^{2+} un HCO_3^- jonu koncentrācija mgekv/l dabisku izmaiņu rezultātā mainījusies 8 reizes. Piemērojot Stjudenta kritēriju t [24] par rezultātu ar rupju kļūdu uzskatāms 11. rezultāts (1. tabula). Vēl aizdomas izraisa 7., 9. un 10. rezultāts (1. tabula), tomēr pie drošības pakāpes 0,95 tos par rupjām kļūdām uzskatīt nevar.

B. Baltezersa monitoringa postenis

Baltezersa monitoringa postenis ir aplūkojams kā īpašs gadījums KVK piemērošanā un citu jonu analīžu rezultātu ticamības izvērtēšanā izmantojot datu rindu, kura iegūta analizējot ūdens sastāvu pa gadiem. Šis ir raksturīgs piemērs situācijai, kur nav iespējams izvērtēt ķīmiskā sastāva analīžu ticamību, jo ūdens sastāvu būtiski ietekmē ārēji dinamiski mainīgi faktori: intensīvā ūdens ieguve, pazemes ūdeņu krājumu mākslīga papildināšana un jūras ūdens pieplūdums vētru radīto uzplūdu rezultātā.

Kā redzams no 2. tabulas piemērojot rezultātiem KVK rupja kļūda ir 5 rezultātā. To atmetot un pārrēķinot drošības intervālu mazāki par 1 – t. i. apšaubāmi – ir daudzi, apmēram, 1/4 no iegūtajiem rezultātiem, kas šajā gadījumā tomēr būtu skaidrojams ar jūras ūdens ietekmi, jo līdzīgi mainījusies ir gan Na^+ , gan Cl^- jonu koncentrācija, kas redzams 2.b. attēlā.



1.att. Monitoringa urbuma 1508-Baldone analīžu rezultāti Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- joni mgekv/l (a), Na^+ , K^+ , NaK, Cl^- joni mgekv/l (b) un KVK (c) atkarībā no parauga ņemšanas gada.

Kā piemēru var apskatīt 2. tabulā parādītos 2006. gada ūdens analīžu rezultātus. Atmetot kļūdaino 1984. gada rezultātu un tad izrēķinot KVK (kopā ar kļūdaino rezultātu tas atrodas drošības intervālā ir 0,01) – tas atrodas ārpus drošības intervāla, ko nosaka starpība starp absolūto vērtību atņemot vidējo KVK no attiecīgā rezultāta KVK un novirzi pie drošības pakāpes 0,95, tas ir -0,10 – tātad ir pamats pārbaudīt un izvērtēt analīžu rezultātus, bet atņemt kā rupju kļūdu šo rezultātu vairs nedrīkst [24]. Pēc attēliem 2.b. un 2.c. redzams, ka strauji (apm. 4 reizes) samazinājusies Ca^{2+} jonu koncentrācija, nemainoties HCO_3^- jonu koncentrācijai, hlorīdjonu koncentrācija (mgekv/l) samazinājusies 3,17 reizes, bet nātrija jonu koncentrācija (mgekv/l) tikai 1,32 reizes attiecībā pret iepriekšējā gada rezultātiem. Tam no pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanās teorijas viedokļa nevar

atrast loģisku skaidrojumu. Šis ir gadījums, kad datus nav iespējams validēt, jo ūdens sastāvu dinamiski ietekmē cilvēka darbība un klimatiskie faktori.

1.TABULA

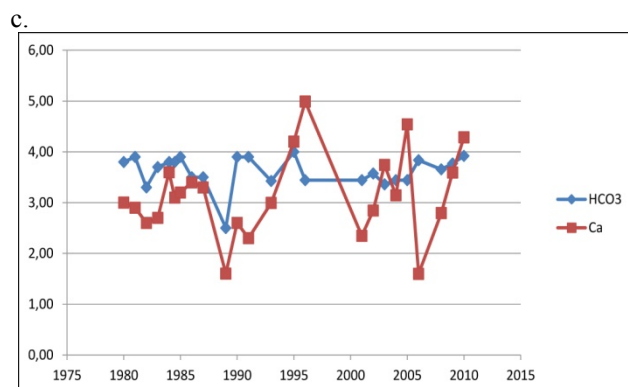
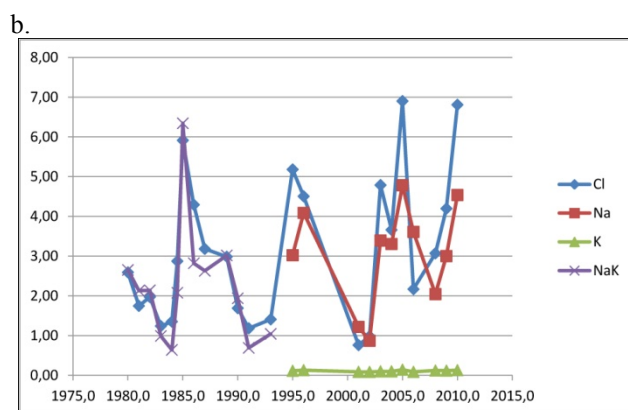
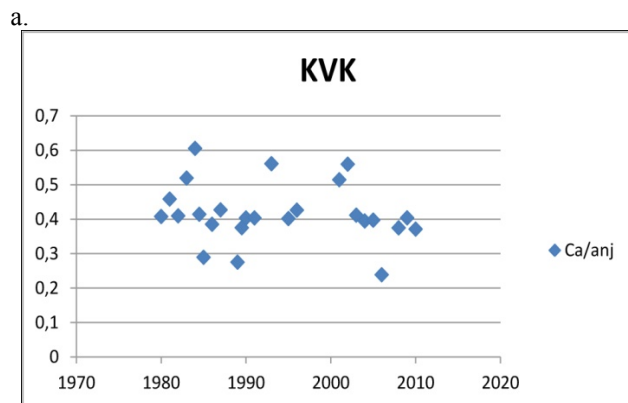
APRĒĶINĀTAIS VALIDĀCIJAS KOEFICIENTS (KVK) UN REZULTĀTA IZVĒRTĒJUMS MONITORINGA URBUMAM BALDONĒ ŪDENS ANALĪZU REZULTĀTIEM, PIEMĒROJOT KVK, LAI IZSLĒGTU RUPJĀS KĻŪDAS.

Nr.	Gads	Ca/anj (KVK)	Izvērt. (N)	
			Visas vērtības	Bez rupjām kļūdām
1	1980	0,29	1,98	1,78
2	1981	0,29	1,98	1,78
3	1983	0,31	1,83	1,60
4	1984	0,30	1,86	1,63
5	1985	0,34	1,61	1,33
6	1986	0,31	1,79	1,55
7	1987	0,05	0,28	0,07
8	1989	0,30	1,94	1,72
9	1990	0,05	0,31	0,11
10	1991	0,06	0,39	0,20
11	1997	0,56	-0,23	
12	2002	0,32	1,70	1,44
13	2004	0,24	1,78	1,89
14	2006-1	0,32	1,76	1,51
15	2006-2	0,31	1,78	1,54
16	2008	0,30	1,86	1,63
17	2011	0,31	1,81	1,57

C. Inčukalna monitoringa postenis

Šajā postenī veiktajām ūdens analīzēm pa gadiem nevajadzētu īpaši mainīties, jo ārējie apstākļi nevarētu radīt straujas koncentrāciju izmaiņas. Tomēr daži rezultāti ir atšķirīgi.

1980. gada rezultāts kā rupja kļūda no tālākajiem aprēķiniem izslēgts. 1979. un 1991. gada rezultātu atšķirības Ca^{2+} un HCO_3^- jonu koncentrācijās mgekv/l (3. attēls, 3. tabula) būtu vērtējamas kā paraugu nepareizas glabāšanas rezultāts: paraugs, iespējams, ir daļēji sasaldēts kā rezultātā nogulsnes izkrīt kalcija karbonāts, jo jonu attiecība nav mainījusies. Un arī šajā gadījumā tikai šo jonu koncentrācijas izmaiņām no pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanās teorijas viedokļa nevar atrast loģisku skaidrojumu.



2.att. KVK (a), Na^+ , K^+ , NaK, Cl^- joni mgekv/l (b) un Ca^{2+} - HCO_3^- (c) joni mgekv/l atkarībā no analīzes veikšanas gada monitoringa urbumam Baltezerā.

2. TABULA

MONITORINGA URBUMA BALTEZERĀ APRĒĶINĀTAIS KVK, VISU JONU ANALĪŽU REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS.

Nr.	Gads	Ca/anj	izvērt. N	Cl mgekv/l	izvērt. N	HCO3 mgekv/l	izvērt. N	SO4 mgekv/l	izvērt. N	Ca mgekv/l	izvērt. N
1	1980	0,41	1,99	2,59	2,48	3,80	2,30	0,96	2,65	3,00	2,55
2	1981	0,46	1,62	1,75	2,25	3,90	1,99	0,68	2,45	2,90	2,49
3	1982	0,41	2,01	1,97	2,31	3,30	1,77	1,07	2,73	2,60	2,33
4	1983	0,52	0,90	1,24	2,11	3,70	2,61	0,26	2,16	2,70	2,39
5	1984	0,61	-0,10	1,35	2,14	3,80	2,30	0,79	2,53	3,60	2,74
6	1984,5	0,41	2,07	2,87	2,55	3,80	2,30	0,80	2,54	3,10	2,60
7	1985	0,29	0,60	5,92	2,23	3,90	1,99	1,23	2,76	3,20	2,65
8	1986	0,39	1,73	4,30	2,67	3,50	2,38	1,02	2,69	3,40	2,76
9	1987	0,43	1,98	3,18	2,64	3,50	2,38	1,04	2,70	3,30	2,70
10	1989	0,28	0,44	2,99	2,58	2,50	-0,68	0,33	2,21	1,60	1,80
11	1989,5	0,38	1,61	19,49	-1,41	4,10	1,38	7,32	-1,48	11,60	-1,53
12	1990	0,40	1,94	1,69	2,23	3,90	1,99	0,85	2,57	2,60	2,33
13	1991	0,40	1,94	1,18	2,10	3,90	1,99	0,61	2,41	2,30	2,17
14	1993	0,56	0,42	1,41	2,16	3,43	2,16	0,50	2,33	2,99	2,54
15	1995	0,40	1,92	5,18	2,43	4,00	1,69	1,27	2,73	4,20	2,41
16	1996	0,43	1,99	4,51	2,61	3,44	2,21	3,75	1,00	4,99	1,99
17	2001	0,51	0,96	0,76	1,99	3,44	2,21	0,35	2,23	2,35	2,20
18	2002	0,56	0,43	0,99	2,05	3,57	2,61	0,52	2,34	2,84	2,46
19	2003	0,41	2,04	4,79	2,53	3,36	1,96	0,94	2,63	3,74	2,66
20	2004	0,40	1,84	3,66	2,76	3,44	2,21	0,85	2,58	3,14	2,62
21	2005	0,40	1,87	6,90	1,97	3,44	2,21	1,08	2,74	4,54	2,23
22	2006	0,24	0,01	2,17	2,36	3,84	2,19	0,68	2,46	1,60	1,80
23	2008	0,38	1,60	3,07	2,60	3,66	2,74	0,73	2,49	2,79	2,44
24	2009	0,40	1,94	4,20	2,69	3,77	2,39	0,93	2,63	3,59	2,74
25	2010	0,37	1,56	6,81	1,99	3,92	1,93	0,81	2,55	4,29	2,37

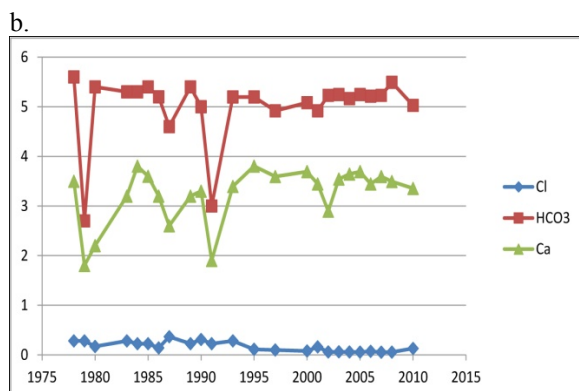
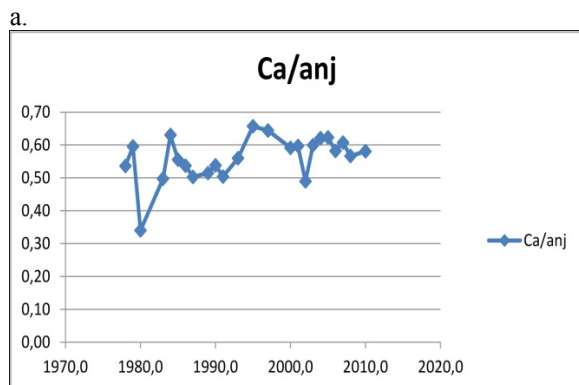
IV. DISKUSIJA.

Sava milzīgā apjoma dēļ LVGMC pazemes ūdeņu analīžu dati ir ļoti vērtīgs materiāls tāpēc svarīgi izvērtēt to ticamību. To var darīt izvērtējot katru jona koncentrāciju izmaiņas atsevišķi vai ieviešot jaunu kritēriju KVK. Jonu balance izvērtējumam nav izmantojama līdz laikam, kad katjonu noteikšanai sāka izmantot metodes, ar kurām precīzi noteica katru katjonu atsevišķi [7], [8]. Izmantojot abus šos kritērijus var atrast un izslēgt analītiskās kļūdas un no analītiskajām kļūdām atšķirt kļūdas, kuras radušās paraugu nepareizas glabāšanas rezultātā. Papildus KVK uzrāda tos atsevišķos urbumus, kuru jonu analīžu rezultāti uzskatāmi par rupju kļūdu, lai gan atsevišķu mērījumu rezultāti tādi nebūs piemērojot tos pašus statistiskos kritērijus [24].

Rupjo kļūdu rašanās avoti var būt dažādi:

- Kļūdas un neprecizitātes ņemot paraugus: piemēram, nepietiekama urbumu atsūkšanās, bojāta urbuma konstrukcija;
- Paraugu neatbilstoša transportēšana un glabāšana: piemēram, paraugs sasalis, kas noved pie kalcija karbonātam izgulsnēšanās;
- Kļūdas un neprecizitātes paraugus analizējot.
- Kļūdas pārrakstot ir maz ticamas, jo jonu balance atšķiras ne vairāk par 6%

- KVK kā konstante pazemes ūdeņu avotam kalpo tikai senāk iegūto datu ticamības pārbaudei, nevis prognozei. Tā tikai uzrāda analīžu datus, kuru ticamību vajag izvērtēt, ņemot vērā katra atsevišķā urbuma specifiku. Sevišķi tas attiecas uz urbumiem jūras tuvumā, kur ir sarežģīta hidroģeoloģiskā situācija un Rīgas apkārtnē, kur ir jūtama depresijas piltuves ietekme [14], [15], [16]. Tātad KVK kritērijs der ķīmisko analīžu rezultātu ticamības pārbaudei, uzrādot kumulatīvas analītiskās kļūdas, kuras netiktu konstatētas analizējot katru noteikto jonu atsevišķi.
- Apkopojot informāciju par 29 monitoringa punktiem, kur pieejams relatīvi garas datu rindas (4. tabula) var secināt, ka kļūdaini mērījumi ir raksturīgi visiem noteiktajiem joniem. Savukārt dažādos monitoringa punktos, kļūdaino rezultātu īpatsvars ir atšķirīgs un var pat pārsniegt 10%.



3.att. KVK (a) un dažu jonu analīžu rezultāti (b) atkarībā no analīzes veikšanas gada monitoringa urbumam Inčukalnā.

Gadījumos, kad pieejamas garas datu rindas, iespējams salīdzinoši vienkārši identificēt mērījumus ar apšaubām kvalitāti. Tomēr LVGMC pazems ūdens sastāva datu bāzes lielākā zinātniskā vērtība slēpjas datos par ūdens sastāva reģionālo sadalījumu arī horizontos, kas netiek izmantoti ūdens ieguvei. Tāpēc jauni dati par ūdens sastāvu šajos horizontos ir iegūstami tikai izmantojot esošās monitoringa stacijas, kur jau ir pieejams garas datu rindas. Reģionāli izklaidētie dati ir iegūti dažādu kartēšanas kampaņu laikā, kuru vēriens mūsdienās nav atkārtojams.

Mēs izsakām pieņēmumu, ka iegūtie rezultāti par kļūdaino mērījumu īpatsvaru hidroģeoloģiskā monitoringa datos ir attiecināmi arī uz ģeoloģiskās kartēšanas un hidroģeoloģiskās izpētes ietvaros iegūtajiem datiem par pazemes ūdeņu sastāvu. Zinot aptuveno kļūdaino datu īpatsvaru datu kopā iespējams izraudzīties piemērotas statistiskās analīzes metodes, kas ļaus izvairīties no kļūdainu secinājumu izdarīšanas balstoties uz nepamatoti mazu novērojumu skaitu.

V. SECINĀJUMI

1. KVK der pazemes ūdens ķīmisko analīžu ticamības izvērtēšanai. Pielietojot KVK var atrast rupjās kļūdas, kas radušās summējoties katra jona atsevišķo mērījumu kļūdām. Papildus nepieciešams izvērtēt katras atsevišķas ķīmiskās analīzes rezultātu ticamību.

- No LVGMC datu bāzē esošo pazemes ūdeņu ķīmisko analīžu rezultātiem aptuveni 5% ir kļūdaini un nav izmantojami.
- Izmantojot atsevišķa, vienreizēja LVGMC datu bāzē esoša urbuma ūdens analīžu rezultātus jāņem vērā iespējamie minētie kļūdu avoti. Ņemot vērā to, ka analītiskās metodes un paraugu ņemšanas metodika ir analogiskas var secināt, ka no šiem datiem kļūdaini arī būs aptuveni 5%.

PATEICĪBAS

Pētījums veikts ESF projekta līguma nr. 2009/0212/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/060 ietvaros. Pētījumā izmantot LVGMC uzturētā pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva datu bāze.

3. TABULA.

APRĒĶINĀTAIS KVK UN REZULTĀTA
IZVĒRTĒJUMS N MONITORINGA URBUMAM INČUKALNĀ

Nr.	Gads	Ca/anj KVK	izvērt. N
1	1978,00	0,54	1,30
2	1979,00	0,60	1,50
3	1980,00	0,34	-2,67
4	1983,00	0,50	0,52
5	1984,00	0,63	0,79
6	1985,00	0,56	1,68
7	1986,00	0,54	1,31
8	1987,00	0,50	0,62
9	1989,00	0,51	0,86
10	1990,00	0,54	1,34
11	1991,00	0,50	0,64
12	1993,00	0,56	1,78
13	1995,00	0,66	0,26
14	1997,00	0,64	0,52
15	2000,00	0,59	1,58
16	2001,00	0,60	1,47
17	2002,00	0,49	0,35
18	2003,00	0,60	1,42
19	2004,00	0,62	0,99
20	2005,00	0,62	0,94
21	2006,00	0,58	1,77
22	2007,00	0,61	1,26
23	2008,00	0,57	1,91
24	2010,00	0,58	1,80

4. TABULA

MĒRĪJUMU DAUDZUMS, KUROS IR RUPJAS KĻŪDAS UN TO RELATĪVAIS DAUDZUMS (%) APKOPOJOT 29 URBUMU ŪDENS ANALĪZU REZULTĀTUS

Nr.	Identifikācijas Nr.	Novērojumu periods (gadi)	Paraugu skaits	Mērījumu skaits visiem joniem	Mērījumu skaits ar rupjām kļūdām						
					KVK	Cl	HCO ₃	SO ₄	Ca	summa bez KVK	summa %
1	24552-Dāvida	2004-2011	7	28	0	0	0	0	0	0	0,0
2	24551-Briņķu	2006-2011	5	20	0	0	0	0	0	0	0,0
3	24550-Bānūžu	2006-2011	6	24	0	0	0	0	0	0	0,0
4	24560-Saltavots	2004-2011	7	28	0	0	0	0	0	0	0,0
5	1596-Tīreļi	1973-1978	20	80	0	0	1	2	1	4	5,0
6	1511-Baldone	1980-2011	19	76	1	0	0	0	2	2	2,6
7	1508-Baldone	1980-2011	17	68	1	0	0	1	0	1	1,5
8	1507-Baldone	1997-2011	5	20	0	0	0	0	0	0	0,0
9	1-Piukas	1978-2010	12	48	1	0	1	1	0	2	4,2
10	3-Piukas	1978-2010	12	48	2	1	1	1	1	4	8,3
11	4-Piukas	1978-2010	20	80	1	1	0	0	0	1	1,3
12	6	1977-2008	25	100	2	0	0	2	0	2	2,0
13	7-Baltezers	1977-2010	27	108	1	2	1	1	1	5	4,6
14	135-Baltezers	1980-2010	25	100	0	1	1	2	1	5	5,0
15	136-Baltezers	1977-2010	25	100	0	0	0	0	0	0	0,0
16	683-Īmanta	1973-2010	31	124	2	2	1	3	3	9	7,3
17	685-Īmanta	1972-2010	32	128	1	1	2	2	1	6	4,7
18	686-Īmanta	1972-2010	36	144	1	0	1	2	1	4	2,8
19	693-Jaundubulti	1973-2010	38	152	2	1	2	1	1	5	3,3
20	862-Lauma	1985-2011	18	72	1	0	0	0	0	0	0,0
21	1243-Baltezers	1975-2010	2	8	0	0	0	0	0	0	0,0
22	1483-Kalngale	1980-2010	21	84	2	1	2	2	2	7	8,3
23	1484-Kalngale	1980-2010	21	84	2	2	0	1	2	5	6,0
24	1488-Carnikava	1979-2010	24	96	2	1	1	2	2	6	6,3
25	1489-Inčukalns	1985-2003	10	40	1	1	2	2	0	5	12,5
26	1491-Inčukalns	1978-2010	22	88	0	2	3	3	2	10	11,4
27	1492-Inčukalns	1978-2010	24	96	1	1	2	3	2	8	8,3
28	1493-Inčukalns	1978-2010	23	92	2	2	1	2	1	6	6,5
29	2647-Liepāja	1961-2011	26	104	1	1	1	1	1	4	3,8
	Visu paraugu skaits		560	kļūdas pa joniem	27	20	23	34	24		
	Kļūdu relatīvais skaits %				4,82	3,57	4,11	6,07	4,29		

LITERATŪRAS SARAKSTS

- Государственные стандарты союза ССР, Вода питьевая, методы анализа, Москва 1984.
- Peddes un Kuhvas baseinu ģeoloģiskā uzbūve un hidroģeoloģiskie apstākļi (grupas nr.786 pārskats, 1961.g., lapa O-35-XXVIII) Inv. Nr 05436
- Pārskats par 1:200 000 mēroga komplekso ģeoloģisko un hidroģeoloģisko kartēšanu lapas O-35-XX teritorijā (Ziemeļlatvijas kartēšanas grupa), 1962.-1964.g. Inv. Nr 05870
- Pārskats par 1:200 000 mēroga komplekso ģeoloģisko un hidroģeoloģisko kartēšanu lapas O-34-XXIX teritorijā, 1966.-1969.g. Inv. Nr 08556
- Pārskats par 1:200 000 mēroga komplekso ģeoloģisko, hidroģeoloģisko un inženierģeoloģisko kartēšanu lapas O-34-XXVIII teritorijā, 1967.-1970.g. Inv. Nr 08990
- Pārskats par 1:50 000 mēroga komplekso hidroģeoloģisko un inženierģeoloģisko kartēšanu Daugavpils pilsētas apkārtnē, 1974.-1978.g. Inv. Nr 09588
- ISO 7980:1986 Water quality -- Determination of calcium and magnesium -- Atomic absorption spectrometric method
- ISO 9964-3:1993 Water quality -- Determination of sodium and potassium -- Part 3: Determination of sodium and potassium by flame emission spectrometry
- С.Р. Крайнов, В.М. Швец „Гидрогеохимия” Москва 1992.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation „Standart methods for the examination of water & wastewater” 21st edition, Washington 2005.
- Ю.Ю. Лурье „Справочник по аналитической химии” М. Химия. 1979.
- Gunter Faure „Principles and applications of geochemistry” second edition, New Jersey 1991.
- Государственные стандарты союза ССР, Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные-столовые, методы определения ионов кальция и магния, ГОСТ-23268.5-78.
- Gosks E., Levins I., Jakobsons A. 1996. Groundwater as a Source of Drinking Water for Riga City. Assessment of qualities and quantities of water in prospective aquifers in the vicinity of Riga. Dānijas un Grenlandes ģeoloģijas dienests, Kopenhāgena. 94 lpp
- Aņikejeva R., Levins I., Levina N.1997. Pazemes ūdeņu krājumi Rīgas centralizētai ūdensapgādei. Valsts ģeoloģijas dienests, Rīga. 89.lpp

16. http://www.emc.rtu.lv/publications_lv.htm
17. Levins I., Levina N., Gavena I. 1998 Latvijas pazemes ūdeņu resursi Rīga Valsts ģeoloģijas dienests 24 lpp.
18. Vaikmäe, R., Vallner, L., Loosli, H.H., Blaser, P.C., Juillard-Tardent, M. 2001 Palaeogroundwater of glacial origin in the Cambrian-Vendian aquifer of northern Estonia In: Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geological Society Special Publication 189 London The Geological Society of London 17-27
19. R. Mokrik, J. Mažeika, A. Baublytė and T. Martma 2009 The groundwater age in the Middle-Upper Devonian aquifer system, Lithuania Hydrogeology Journal Volume 17, Number 4 871-889
20. Mokrik R, Mažeika J., 2002 Palaeohydrogeological reconstruction of groundwater recharge during Late Weichselian in the Baltic basin Geologija 39 49-57
21. Ingebritsen, S.E., Sanford, W.E., Neuzil C.E. 2008 Groundwater in geologic processes, 2nd ed. Cambridge University Press 536
22. Levina N., Levins I. 2005 Pazemes ūdeņu pamatmonitorings 2004.gads Rīga Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas aģentūra, 345
23. Gosc, E., Levins, I., Jørgensen, L., F. 2006 Agricultural Influence on Groundwater in Latvia, Denmark GEUS; Geological Survey of Denmark and Greenland Ministry of the Environment 101
24. Takeris S. Rīga Eksperimentālo rezultātu matemātiskā apstrāde. Latvijas Universitāte 2005.
25. Brantley, S. L., Megonigal, J. P., Scatena, F. N., Balogh-Brunstad, Z., Barnes, R. T., Bruns, M. A., Van Cappellen, P., Dontsova, K., Hartnett, H. E., Hartshorn, A. S., Heimsath, A., Herndon, E., Jin, L., Keller, C. K., Leake, J. R., McDowell, W. H., Meinzer, F. C.,

Mozdzer, T. J., Petsch, S., Pett-Ridge, J., Pregitzer, K. S., Raymond, P. A., Riebe, C. S., Shumaker, K., Sutton-Grier, A., Walter, R. and Yoo, K., 2011. Twelve testable hypotheses on the geobiology of weathering. *Geobiology*, Volume 9, Issue 2, 140-165 p.

Andis Kalvāns, Dr. Geol. since 2011, University of Latvia
Current position: Faculty of Geography and Earth Sciences at the University of Latvia, Researcher and Head of Laboratory. Earlier work experience: non-governmental organisations, Ministry of Finance and State Geological Survey. Research interests are glacial geology, sediment micro-morphology and hydrogeochemistry.
Prize for the best dissertation in natural sciences at the University of Latvia awarded in 2011; member of Latvian Quaternary Research Association (LATQUA), Association of Latvian Young Scientists (LJZA) and European Geosciences Union.
Address: University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences at 10 Alberta Street, Room 121, Riga, Latvia; e-mail: andis.kalvans@lu.lv.

Jānis Teterovskis, Mag. Chem. since 2007, University of Latvia;
Work experience: University of Latvia (current), Grammar School of Nordic Languages, Agenskalna State Gymnasium.
Earlier work experience: Latvian Academy of Sciences, Institute of Physics – Engineer, Head of Pyrotechnic Department at Riga Motion Pictures Studio. Research interests are history of chemistry, colourful pyrotechnic compositions and formation of groundwater chemical composition, its thermodynamics and kinetics. Address: University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences at 10 Alberta Street, Room 121, Riga, Latvia; e-mail: teterovskis@inbox.lv

Janis Teterovskis, Andis Kalvans. Validating the Historical Data about the Major Ion Concentrations in the Groundwater in Latvia

Latvian Environment, Geology and Meteorology Centre (LVGMC) supports a database, where several tens of thousands of groundwater composition analyses from Latvia are compiled including data from aquifers that have been sampled only during geological mapping and exploration campaigns, and no open wells are preserved. Thus, only available knowledge about groundwater composition of the significant portion of the sedimentary rocks of Latvia is the historical data compiled in the database. However, the quality of this data is not known. It is suggested to evaluate it by analysing time series of groundwater composition in monitoring posts acquired by identical methods. This is justifiable because outside the zone of active influence of human and meteorological factors, the groundwater is characterised by constant, time-independent composition, and time series can be considered subsamples from a single large sample. To verify the data, concentrations of major components of the groundwater – cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and anions Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} – are systematically analysed in time series starting in early 1961. All the results that significantly deviate from average values are considered to be improper. Although only Ca^{2+} and all mentioned anions have been determined directly until the mid-90s, a common validation criterion (CVC) has been proposed as the ratio between equivalent concentration of Ca^{2+} and sum of all the anions. The CVC helps to spot serious errors in cases, when ion balance is correct and average deviation of individual ion concentrations does not indicate an error. The concentrations of all the ions separately using CVC are evaluated for 29 different monitoring wells for a total of 560 groundwater samples. It has been found out that 4% to 6% of all analyses included in the database shall be considered serious errors. It is suggested that this proportion of serious errors can be attributed to the whole dataset found in the database.

Янис Тетеровскис, Андис Калванс. Валидация исторических данных о концентрациях основных ионов в латвийских грунтовых водах

В базе данных химического состава грунтовых вод, созданной Латвийским агентством среды, геологии и метеорологии (LVGMC), обобщены десятки тысяч результатов анализов грунтовых вод, в том числе и водоносных горизонтов, с которых образцы воды были собраны только во время геологического исследования и картования, и не сохранились открытые скважины. Именно поэтому исторические данные настолько важны – это единственная доступная информация о составе грунтовых вод в значительной части латвийских осадочных пород. Однако качество этих данных неизвестно, поэтому предложено его оценить, анализируя длиннейшие доступные ряды данных, которые получены при помощи идентичных методов, о составе грунтовых вод на постах мониторинга. Это оправдано, потому что вне зоны влияния человека и метеорологических факторов для грунтовых вод характерен постоянный, неизменный во времени состав и все образцы, собранные в одной точке мониторинга, можно считать как отдельные измерения одного образца. Для проверки данных систематизированы результаты анализов состава грунтовых вод для главных ионов: катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и анионы Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , для рядов данных, начиная с 1961 года: ошибочными признаны измерения, которые существенно отличаются от средних значений. Поскольку только упомянутые анионы и Ca^{2+} вплоть до второй половины 90-х годов определялись непосредственно, был создан общий критерий валидации (ОКВ), который получен разделив эквивалент Ca^{2+} на сумму эквивалентов всех непосредственно определенных анионов. ОКВ может также показать грубые ошибки, когда баланс ионов совпадает, и отклонение индивидуальных ионов от средних значений не показывает грубых ошибок. Общим идентифицированным количеством грубых ошибок для результатов анализа каждого основного иона используя ОКВ для 29 разных скважин, всего 560 образцов, является от 4% до 6% от всех индивидуальных анализов химических компонентов. Предложено, что пропорцию этих ошибочных измерений можно отнести ко всему набору данных, который включен в базу данных.