

СПРАВОЧНИК ПО ГИДРОХИМИИ

Под редакцией д-ра геол.-минер. наук
А. М. НИКАНОРОВА



ЛЕНИНГРАД ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1989

УДК 556.114(03)

С 74

Рецензент канд. геогр. наук Б. Г. Скакальский

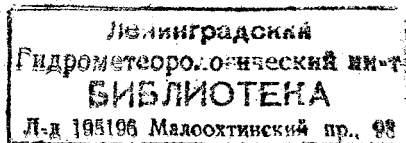
Изложены основные сведения о факторах и процессах формирования химического состава вод, их классификациях, дана оценка загрязненности вод на основе химических и гидробиологических критериев качества, приведена методология гидрохимических исследований водных объектов, оперативного и долгосрочного прогнозирования химического состава поверхностных вод. Рассмотрены вопросы сбора, хранения, поиска и обработки гидрохимической информации, а также приведены сведения о нормативно-технических документах в области получения информации о качестве воды, требований по контролю и охране поверхностных вод от загрязнения.

Книга рассчитана на специалистов, работающих в области охраны окружающей среды, гидрохимии, гидрогеологии, гидрологии, геохимии, и студентов соответствующих вузов.

"Handbook of Hydrochemistry" presents the basic information on the factors and processes of water chemical composition formation, their classifications, evaluation of water pollution on the basis of chemical and aquatic biology standards, methodology of water body chemistry studies, short-term and long-term prediction of variations in surface water chemical composition. The problems of collection, storage retrieval and processing of water chemistry information are discussed and information on the standards used to obtain authentic data on water quality, requirements for control and protection of surface waters from pollution are presented.

The book is intended for the specialists studying environment protection, water chemistry, hydrogeology, hydrology, geochemistry and for the students of the corresponding higher educational institutions.

Э 49776



С 1805040700-181 30-89
069(02)-89

© Гидрометеониздат, 1989 г.

ISBN 5-286-00143-2

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы значительное развитие в нашей стране и за рубежом получили исследования в области гидрохимии. Знание химического состава природных вод необходимо во многих отраслях народного хозяйства. Химический состав вод нужно учитывать при водоснабжении (питьевом, техническом, сельскохозяйственном и др.), при строительстве гидротехнических и мелиоративных сооружений, при орошении, поисках, разведке, добыче и разработке полезных ископаемых, при производстве различных видов промышленной продукции и во многих других случаях.

В настоящее время наиболее углубленные гидрохимические исследования проводят в системе Госкомгидромета СССР в связи с изучением качества поверхностных вод суши в рамках Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды. Такой контроль проводят также организации Госкомприроды Минводхоза, Минрыбхоза, Минздрава СССР, других министерств и ведомств. Число гидрохимических лабораторий постоянно расширяется, все большее число специалистов занимается обобщением гидрохимической информации.

Гидрохимия относится к числу быстро развивающихся наук. В то же время обобщающих работ по гидрохимии явно недостаточно. Особенно острая потребность ощущается в методических разработках и справочно-информационных материалах, необходимых для работников сетевых подразделений Госкомгидромета СССР, служб контроля качества вод других ведомств нашей страны. В связи с этим представлялось целесообразным подготовить справочное пособие, в котором в краткой и доступной для широкого круга специалистов форме были бы изложены основные сведения о природных водах, методах их анализа и материалы обобщения гидрохимических данных.

Подобная работа выполнена впервые, она не имеет аналогов в отечественной и зарубежной литературе. Справочник написан коллективом авторов, являющихся сотрудниками Гидрохимического института, по инициативе и под руководством д-ра геол.-минер. наук А. М. Никанорова. Авторы отдельных разделов и глав указаны в оглавлении. В Справочнике, по существу, нашли отражение все основные разделы гидрохимии, включая некоторые теоретические аспекты этой науки, вопросы методологии, методов и тех-

нических средств, используемых при анализе вод и контроле качества вод на водных объектах. В то же время в книге практически не рассматриваются конкретные методики химического анализа вод, так как они опубликованы в специальном «Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши» (Л.: Гидрометеиздат, 1977) и в сборниках унифицированных методов исследования качества вод. При подготовке Справочника большую научно-организационную работу провела канд. хим. наук Т. О. Гончарова.

В связи с тем что подобная работа написана впервые, она, вероятно, не лишена недостатков. Авторы с благодарностью примут все замечания, направленные на улучшение настоящей книги, и надеются, что она вызовет интерес среди специалистов, работающих в области гидрохимии, гидрогеологии, гидрологии, геохимии, охраны окружающей среды. Книга может быть полезна студентам старших курсов гидрологической специальности вузов и университетов.

ГЛАВА 1

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ВОДЫ

1.1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ. СТРУКТУРА ВОДЫ

Представления о строении молекулы воды базируются в основном на исследовании ее газообразного состояния, однако нет основания полагать, что в жидкости форма молекулы существенно иная.

Молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода, между которыми существует ковалентная связь. Электронное облако молекулы имеет вид четырехлопастного винта, который может быть размещен в неправильном кубе (рис. 1.1). Атом кислорода нахо-

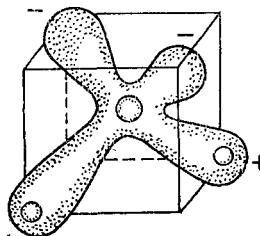


Рис. 1.1. Электронная модель молекулы воды. +

дится в центре, а два атома водорода — в противоположных углах из граней куба. Угол H—O—H составляет $104,3^\circ$, а не $109,5^\circ$, как в правильном тетраэдре. Два из шести валентных электронов атома кислорода связаны с атомами водорода. Две неподеленные пары электронов образуют ветви, протягивающиеся к углам той грани куба, которая находится против грани, занятой атомами водорода. Эти ветви являются областями сосредоточения отрицательных зарядов. Молекула имеет, таким образом, полярное строение (диполь) со сравнительно большим дипольным моментом μ , достигающим $1,62 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (рис. 1.2).

Аномальные свойства воды (см. п. 1.2) свидетельствуют о необычно высокой ее устойчивости к воздействию внешних факторов, вызванной наличием дополнительных сил между молекулами, получивших название водородных связей. Суть водородной связи сводится к тому, что ион водорода, связанный с ионом другого

элемента, способен электростатически притягивать к себе ион того же элемента из другой молекулы. Каждая молекула воды способна образовать четыре водородные связи: за счет двух пар неподеленных электронов кислорода и двух положительно заряженных атомов водорода.

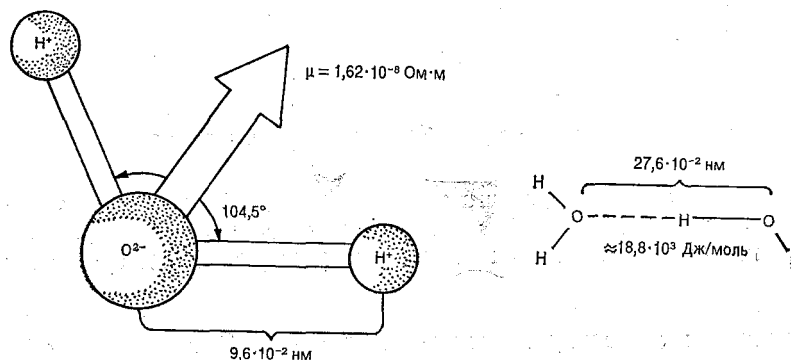


Рис. 1.2. Межъядерные расстояния и угол связи в молекуле воды. $18,8 \cdot 10^3$ Дж/моль — энергия водородной связи в жидкой воде.

Бернал и Фаулер [2], опираясь на данные спектроскопии, выдвинули гипотезу, согласно которой существует три типа расположения молекул (структуры) воды, преобладающие при различной температуре: вода I (тип льда-тридимита) — молекулы образуют тетраэдрически координированную решетку со структурой, похожей на искаженную структуру тридимита, устойчива при температуре 4°C ; вода II (тип льда-кварца) — ее структура напоминает кварц, преобладает в интервале температуры $4\text{—}200^\circ\text{C}$; вода III (тип аммиака) — идеальная жидкость с плотно уложенными молекулами без заметных водородных связей, доминирует при температуре свыше 200°C . С изменением температуры эти формы связи непрерывно переходят одна в другую, однако это не означает, что при одной и той же температуре имеются объемы воды с разной структурой. При всех значениях температуры вода остается гомогенной и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II или III.

В настоящее время большинство исследователей опираются на теорию Бернала и Фаулера. Основные положения, на которых базируются их разработки, сводятся к следующему:

- 1) водяной пар не имеет структуры, он состоит преимущественно из мономерных молекул воды;
- 2) в твердом состоянии (в виде льда) молекулы воды в высокой степени упорядочены. При атмосферном давлении кристаллы льда относятся к гексагональной системе. Атомы кислорода раз-

мещены в них так же, как атомы кремния в структуре тридимита. Каждый атом кислорода связан с четырьмя другими, расположенными по тетраэдру на расстоянии $27,8 \cdot 10^{-2}$ нм от центрального атома кислорода. Структура льда характеризуется координационным числом 4 (при максимально возможном числе 12) и является очень рыхлой, «ажурной». В ней много пустот, размеры которых превышают размеры самих молекул;

3) жидкая вода занимает промежуточное положение между паром и льдом. Невозможность точно определить структуру жидкой воды с помощью современных методов исследования привела к возникновению множества теорий ее строения. В большинстве теорий в качестве отправной точки используется структура льда.

Среди двухструктурных моделей строения воды наибольшее признание получила гипотеза Фрэнка и Вина [32], в соответствии с которой жидкая вода представляется конгломератом «мерцающих кластеров», состоящих из соединенных водородными связями молекул, плавающих в более или менее свободной воде. Кластеры непрерывно образуются и разрушаются в соответствии со случайными тепловыми флюктуациями жидкости. Фрэнк и Вин определили время полужизни кластера как 10^{-10} — 10^{-11} с, затем кластер разрушается и возникает вновь, что и обуславливает характерное для этих скоплений мерцание. Свободные и связанные молекулы координированы по-разному: первым свойственна более плотная упаковка по сравнению со вторыми. В этой гипотезе кластеры хотя и отождествляются с льдоподобными каркасами, но их структура не предполагается подобной структуре льда-тридимита. Авторы считают, что механизм объединения молекул воды в кластеры неизвестен.

В противоположность двухструктурным моделям О. Я. Самойлов [27] на основании экспериментальных работ и теоретических расчетов предложил одноструктурную модель жидкости, согласно которой каждая молекула соединена водородными связями с четырьмя соседними молекулами, расположенными по углам тетраэдра. При этом расположение молекул воды в непосредственной близости друг от друга соответствует по форме льдоподобному каркасу, слегка нарушенному тепловым движением. Пустоты каркаса частично заполнены молекулами воды. При таком подходе в жидкой воде нельзя выделить структурно разнородные участки. Вода в этом случае представляет собой единое целое, любые элементарные объемы которой в данный момент структурно соответствуют друг другу.

Рассмотренные модели структуры воды относятся к типу моделей смесей (квазикристаллические решетки и молекулы свободной воды). Наряду с этим существует и большое число моделей искаженных водородных связей, в которых сетки соединенных друг с другом молекул в жидкости трактуются как нерегулярные и изменяющиеся в противоположность упорядоченным кристаллическим решеткам льда. Эти модели рассматривают воду как однородный и непрерывный «континуум», в котором при плавлении

льда водородные связи не разрываются, а становятся более гибкими, изогнутыми или перекошенными. Однако модели искаженных водородных связей получили меньше, чем модели смесей, признание. Основные модели структуры воды представлены на рис. 1.3, заимствованном из работы Хорна [29].

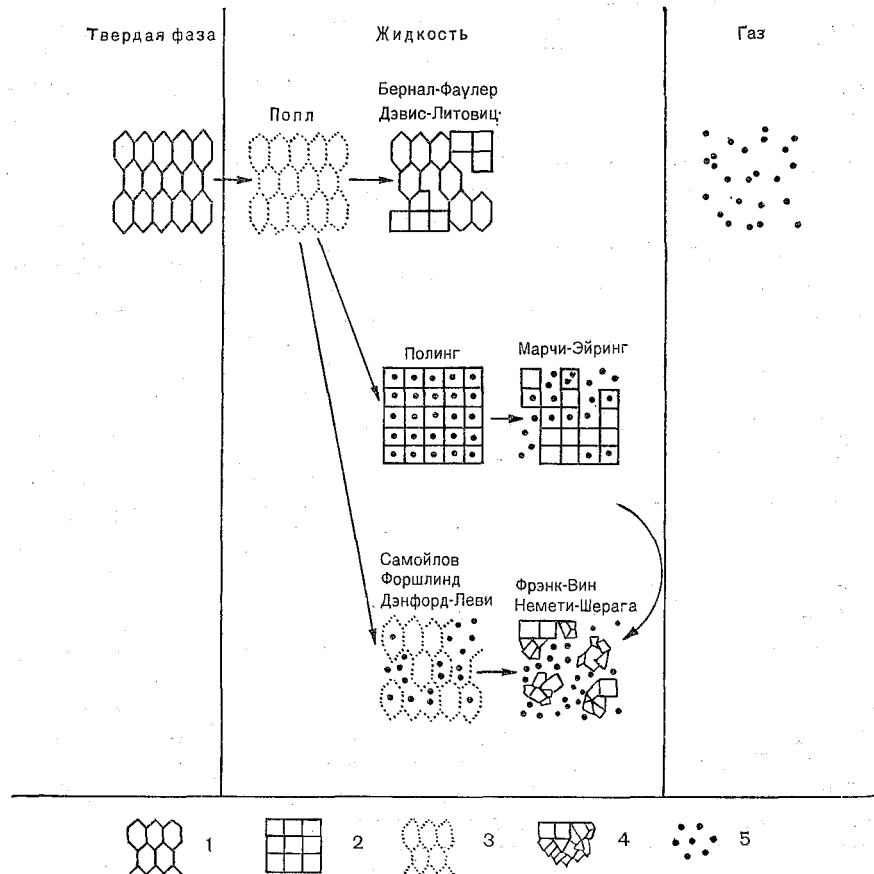


Рис. 1.3. Структура воды в представлении различных авторов.

1 — кристаллическая решетка льда-тридимита; 2 — кристаллические решетки, иные, чем у льда-тридимита; 3 — искаженная или разрушенная решетка льда-тридимита; 4 — беспорядочно связанные молекулы воды; 5 — мономерные молекулы воды.

Изменение структурных особенностей воды под действием внешних факторов имеет большое значение. Очевидно, с изменением структурных особенностей воды связан так называемый эффект активирования, впервые установленный Ф. А. Летниковым и др. [20]. Эти исследователи экспериментально показали, что вода и водные растворы после прогрева при высоких значениях темпе-

ратуры и давления в течение некоторого времени находятся в метастабильном состоянии. Метастабильная вода характеризуется повышенной растворяющей способностью по отношению к карбонатам, сульфатам, оксидам и силикатам; она имеет пониженные значения рН и длительное время удерживает в своем составе аномальные количества растворенного вещества. Так, вода, активированная при 200, 300 и 400 °С, повышает свою растворяющую способность по отношению к кальциту в 2, 3 и 4 раза соответственно [31].

Способность воды сохранять свое структурное состояние в течение некоторого времени после изменения внешних условий А. М. Блох [3] называет структурной памятью воды.

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ И ЕЕ АНОМАЛИИ

Под аномалиями воды принято понимать ряд ее свойств, которые отличают чистую воду от ее химических аналогов (гидриды элементов шестой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева) и других жидкостей. Вода — одно из самых удивительных соединений на Земле — аномальна по многим физическим свойствам: ей свойственна высокая (относительно расчетной) температура плавления (для льда) и кипения, расширение при замерзании, сильные растворяющие свойства, исключительно высокая диэлектрическая проницаемость, необычайность зависимости ее вязкости от давления, высокая удельная теплота испарения и плавления, высокое поверхностное натяжение, низкая электролитическая диссоциация, высокая термическая устойчивость и многое другое.

В табл. 1.1—1.3 приведены наиболее важные аномалии воды и их роль в физических и биологических явлениях, а также некоторые физические свойства воды, ее химических аналогов и других жидкостей.

В земной коре, кроме свободной воды, широко распространена связанная вода, отличие которой состоит в том, что ее молекулы взаимодействуют не только между собой, но и с поверхностью твердого тела. В связанной воде под воздействием поверхностных сил твердого тела происходит искажение структурных связей и соответственно изменение ее физических и термодинамических свойств (табл. 1.4).

1.3. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ ГИДРОСФЕРЫ

Природные воды представляют собой сложные растворы, содержащие в своем составе все известные химические элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул, стабильных и радиоактивных изотопов. Еще В. И. Вернадский [9] указывал, что в каждой

18 Таблица 1.1

Аномальные физические свойства жидкой воды по Свердрупу, Дисонсону и Флемингу с добавлениями по Хорну [29]

Свойство	Сравнение с другими веществами	Роль в физических и биологических явлениях
Теплоемкость	Наиболее высокая среди всех твердых и жидких веществ, за исключением NH_3	Уменьшает пределы колебаний температуры, обуславливает очень большой перенос тепла водными течениями; способствует сохранению постоянной температуры тела
Удельная теплота плавления льда	Наиболее высокая, за исключением NH_3	Термостатирующий эффект в точке замерзания, обусловленный поглощением или выделением теплоты
Удельная теплота испарения	Наиболее высокая из всех веществ	Высокая удельная теплота испарения крайне важна для переноса тепла и воды в атмосфере
Тепловое расширение	Температура, соответствующая максимальной плотности, уменьшается с повышением солёности; для чистой воды равна $4^{\circ}C$	Для чистой и разбавленной морской воды максимум плотности наблюдается при более высокой температуре, чем температура замерзания; это свойство играет важную роль в регулировании распределения температуры воды и зональности водоемов
Поверхностное натяжение	Наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли
Растворяющая способность	Как правило, растворяет больше веществ и в больших количествах, чем другие жидкости	Явно связывает между собой физические и биологические явления
Относительная диэлектрическая проницаемость	Для чистой воды наиболее высокая из всех жидкостей	Имеет большое значение для поведения минеральных растворенных веществ, так как определяет их диссоциацию

Электрoлитическая диссоциация	Очень мала	Нейтральное вещество, но все же содержит H^+ и OH^-
Летучесть	Наименьшая среди соединений водорода с элементами подгруппы кислорода	Медленная потеря влаги различными материалами
Прозрачность	Относительно велика	Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой областях; в видимой части спектра наблюдается относительно малое избирательное поглощение, поэтому "бесцветна": особенностями поглощения важны для физических и биологических процессов
Теплопроводность	Наиболее высокая из всех жидкостей	Основную роль играет в процессах малого масштаба, например в тех, которые происходят в живых клетках, но для молекулярных процессов оказывается гораздо важнее, чем вихревая проводимость
Вязкость	Уменьшается с повышением давления, проходит через минимум и только потом возрастает, как в "нормальном случае"	Определяет гидродинамику водных объектов и седиментацию взвешенных веществ

Таблица 1.2

Температура кипения и замерзания воды и ее химических аналогов [26]

Вещество	Относительная молекулярная масса	Температура, °С	
		кипения	замерзания
H ₂ Te	129	-4	-51
H ₂ Se	80	-42	-64
H ₂ S	34	-61	-82
H ₂ O	18	100	0

Таблица 1.3

Некоторые физические свойства воды и ряда других жидкостей [16]

Вещество	Температура плавления, °С	Удельная теплота плавления, 10 ⁶ Дж/(кг·К)	Температура кипения, °С	Удельная теплота испарения, 10 ³ Дж/(кг·К)	Удельная теплоемкость, 10 ³ Дж/(кг·К)
Ацетон	-9,5	98,0	56,5	521	2,12
Спирт этиловый	-117	104	78,5	854	2,24
Бензол	5,51	127	80,1	395	1,63
Четыреххлористый углерод	-22,7	17,4	76,8	194	0,83
Ртуть	-33,9	11,8	357	296	0,14
Серная кислота	-10,5	100	330	511	1,13
Скипидар	—	—	159	287	1,72
Вода (лед)	0	334	100	2260	4,22

капле, как в микрокосме, отражается состав космоса. В последние годы это положение подтверждается: из 87 стабильных химических элементов, известных в земной коре, около 80 обнаружены в природных водах (табл. 1.5, 1.6). Нет сомнений и в том, что и все остальные элементы также будут установлены при повышении чувствительности аналитических методов.

Содержание ряда главных элементов в океанической воде относительно постоянно. Для элементов, встречающихся в весьма низких концентрациях (микроэлементов), наблюдаются значительные расхождения в кларковом содержании их в океанической (морской) воде (рис. 1.4 а). Сведения о средних концентрациях

микроэлементов в речных водах представлены на рис. 1.4 б на основе обобщения данных советских и зарубежных исследователей. Формирование химического состава природных вод зоны гипергенеза начинается еще в атмосфере и продолжается в почвах, горных породах до тех пор, пока вода не окажется в области

Таблица 1.4

Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности [31]

Показатель	Свободная вода	Связанная вода
Водородный показатель (рН), ед. рН	7,0	3,6
Окислительно-восстановительный потенциал (Еh), В	0,4	-0,15
Парциальное давление кислорода, Па	$10^{-27,86}$	$10^{-5,86}$
Парциальное давление водорода, Па	$10^{-27,56}$	$10^{-5,56}$
Константа диссоциации	$10^{-14,0}$	$10^{-7,15}$
Константа разложения	$10^{-83,1}$	$10^{-17,0}$
Стандартная свободная энергия образования $\Delta F_{обр}$, Дж:		
H ₂ O	$-237,35 \cdot 10^3$	$-157,84 \cdot 10^3$
ОН ⁻	$-157,40 \cdot 10^3$	$-25,54 \cdot 10^3$
Плотность, г/см ³	1,0	1,4
Относительная диэлектрическая проницаемость . .	78,3	10-20

разгрузки и не покинет горные породы. Несмотря на довольно большое разнообразие химического состава атмосферных осадков (табл. 1.6), они, как правило, отличаются низкой минерализацией, не превышающей в районах гумидного климата 50 мг/дм³, а нередко и 20 мг/дм³.

Опубликованные в последние годы сведения по геохимии пресных подземных вод и рассолов, термальных, иловых, поровых и других видов вод не дают возможность сделать выводы о средних концентрациях химических элементов в подземных водах. Исключение составляют воды зоны активного водообмена. С. Л. Шварцев [30] рассчитал средние концентрации 50 химических элементов в подземных водах зоны гипергенеза в целом, используя результаты химического анализа более 25 тысяч проб воды. По этим данным построен рис. 1.4 в.

Сложность состава природных вод определяется не только присутствием в них большого числа химических элементов, но и различным содержанием каждого из них, которое к тому же резко меняется в различных типах вод, а также разнообразием форм каждого элемента.

Таблица 1.5

Средние концентрации растворенных компонентов химического состава природных вод

Компонент	Номер в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	Океанические воды, ‰ [11]	Речные воды [13]	среднее значение для вод зоны гипергеизма [31]	подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна [31]	рассоли Ангаро-Денского бассейна [31]	гидротермы	
							тихоокеанского сегмента [31]	байкальско-рифтовой зоны [31]
pH		—	—	6,9	6,9	6,0	6,4	7,7
HCO ₃ ⁻		0,14 [4]	52,0/53,0	174	650	480	374	363
SO ₄ ²⁻		2,70 [4]	8,3/11,5	75,1	15	1600	1240	195
Cl ⁻		19,35 [4]	5,8/8,2	47,0	9400	201000	4430	77,5
NO ₃ ⁻		—	—	3,4	—	—	—	—
F ⁻		0,001 [4]	0,1	0,5	14,5	600	—	—
Na ⁺		10,76 [4]	5,2/7,2	45,5	6200	40200	1810	219
Ca ²⁺		0,41 [4]	13,4/14,7	43,9	1200	63600	518	55
Mg ²⁺		1,30 [4]	3,4/3,7	18,6	170	7950	159	13,4
K ⁺		0,39 [4]	1,3/1,4	4,6	125	8580	245	8,2
NH ₄ ⁺		—	—	0,6	16	—	44,1	—
SiO ₂		0,01 [31]	10,4/10,4	17,4	30	300	129	47,5
H	1	3500	99,7	437	17800	324300	8955	986
He	2	108,0 [12]	—	—	—	—	—	—
Li	3	5·10 ⁻⁹	—	—	—	—	—	—
Be	4	1,6·10 ⁻⁴	0,0025	0,014	2,7	24	2,85	—
B	5	—	6·10 ⁻¹⁰	<0,00027	—	—	0,0063	—
		—	4,6·10 ⁻³	0,042	13,4	36	22,1	0,4

C	6	10,2*	2,8·10 ⁻²	34,2*	127,7*	94,5*	73,6*	71,5*
N	7	0,38*	5·10 ⁻⁴	1,3*	—	—	—	—
O	8	—	857,0[2]	—	—	—	—	—
F	9	0,10	1,3·10 ⁻³	0,5	—	0,6	5,13	9,9
Ne	10	—	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	—
Na	11	5,2	10,35	45,5	6200	40200	1810	219
Mg	12	3,4	1,30	18,6	170	7950	159	13,4
Al	13	0,05	1·10 ⁻⁵	0,28	—	250	19,3	3,2
Si	14	4,9*	3·10 ⁻³	8,1*	14,0*	140*	60,2*	22,2*
P	15	0,040	7·10 ⁻⁵	0,058	—	—	—	0,02
S	16	3,83*	0,89	25,0*	5*	530*	414*	65*
Cl	17	5,75	19,35	47,0	9400	201000	4430	77,5
Ar	18	—	6·10 ⁻⁴	—	—	—	—	—
K	19	1,3	0,39	4,6	125	8580	245	8,2
Ca	20	13,4	0,41	43,9	1200	63600	518	55
Sc	21	0,000004	4·10 ⁻⁸	—	—	—	0,09	—
Ti	22	0,003	1·10 ⁻⁶	0,011	0,014	1,3	0,78	0,040
V	23	0,001	3·10 ⁻⁶	0,0016	0,009	0,05	1,81	0,012
Cr	24	0,001	2·10 ⁻⁸	0,0029	0,017	1,6	0,35	0,009
Mn	25	0,01	2·10 ⁻⁶	0,049	1,1	300	1,79	0,02
Fe	26	0,04	1·10 ⁻⁵	0,55	17,3	220	28,9	—
Co	27	0,0003	5·10 ⁻⁷	0,0008	0,009	—	0,056	0,010
Ni	28	0,0025	2·10 ⁻⁶	0,0033	0,037	0,01	0,01	0,005
Cu	29	0,007	3·10 ⁻⁶	0,0056	0,012	6,0	0,086	0,020
Zn	30	0,02	1·10 ⁻⁶	0,034	0,514	7,0	1,54	0,05
Ga	31	0,0001	3·10 ⁻⁸	0,0005	0,0004	—	0,019	0,006

Компонент	Номер в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	Океанические воды, ‰ [11]	Речные воды [13]	среднее значение для вод зоны гипергенеза [31]	подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна [31]	рассолы Ангаро-Ленского бассейна [31]	гидротермы	
							тихоокеанского сегмента [31]	байкальско-рифтовой зоны [31]
Ge	32	—	$6 \cdot 10^{-8}$	—	0,0001	—	0,022	0,007
As	33	0,002	$1 \cdot 10^{-7}$	0,0021	0,013	—	2,32	0,015
Se	34	0,0002	$1 \cdot 10^{-7}$	<0,0009	—	—	—	—
Br	35	0,02	0,07	0,18	51,6	4420	6,81	0,94
Kr	36	—	$3 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—
Rb	37	0,002	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0022	0,380	5	0,400	0,120
Sr	38	0,05	$8 \cdot 10^{-2}$	0,19	183	2580	0,826	1,260
Y	39	0,0007 [17]	$3 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	0,080	—
Zr	40	0,0026	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0013	0,0028	—	0,024	0,007
Nb	41	0,00001	$1 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—
Mo	42	0,001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0021	0,0053	—	0,026	0,004
Tc	43	—	—	—	—	—	—	—
Ru	44	—	—	—	—	—	—	—
Rh	45	—	—	—	—	—	—	—
Pd	46	—	—	—	—	—	—	—
Ag	47	0,0002	$3 \cdot 10^{-7}$	0,0003	0,0019	2,0	0,011	0,003
Cd	48	0,0002	$1 \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—
In	49	—	$1 \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—
Sn	50	0,0005 [17]	$3 \cdot 10^{-6}$	<0,00033	0,0041	—	0,021	0,065
Sb	51	0,001	$5 \cdot 10^{-7}$	0,0015	0,0051	—	0,200	0,040
Tc	52	0,0004 [10]	—	—	—	—	—	—

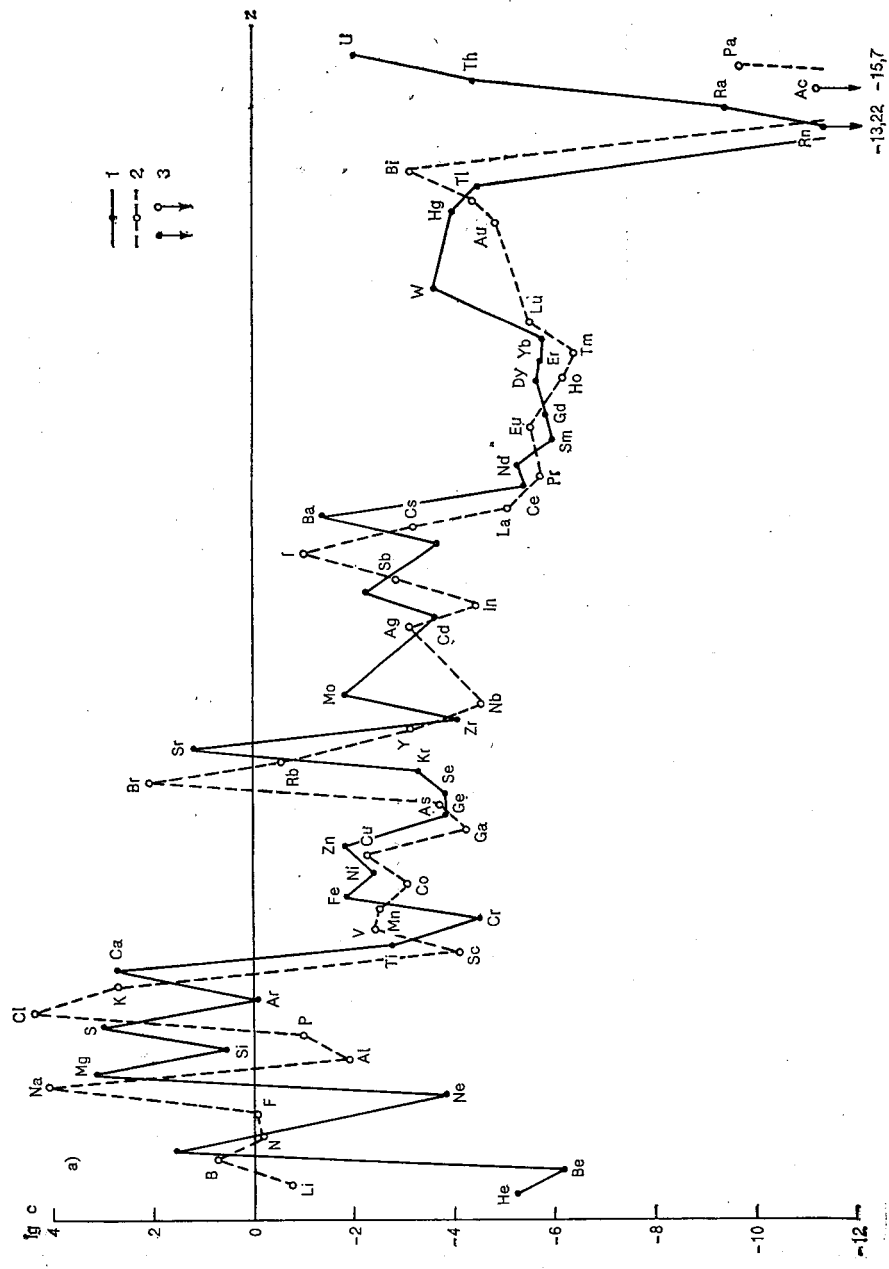
349476

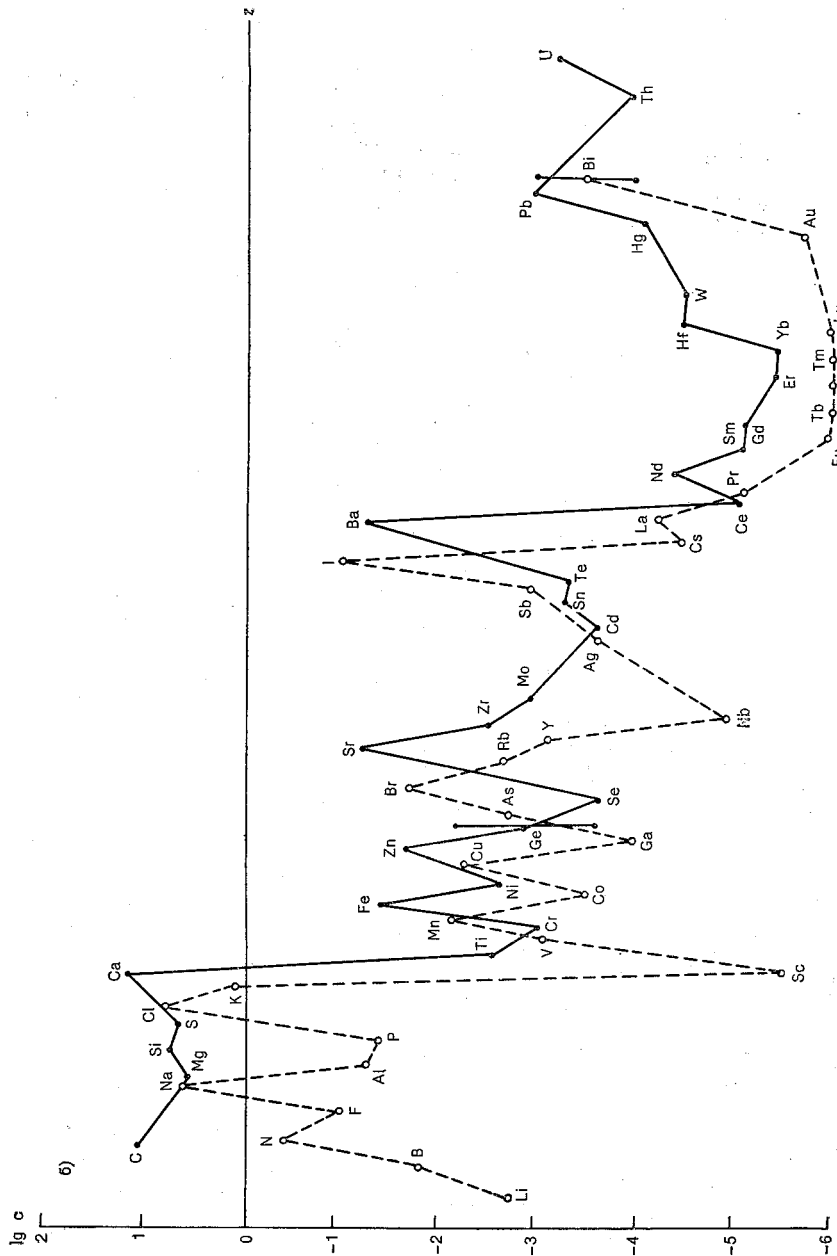
53	I	0,070	5·10 ⁻⁵	0,016	12,3	4,0	1,12	0,15
54	Xe	—	1·10 ⁻⁷ [12]	—	—	—	—	—
55	Cs	0,00003	4·10 ⁻⁸	—	0,130	0,06	0,378	0,060
56	Ba	0,04	2·10 ⁻⁵	0,02	695	24	0,347	0,060
57	La	0,00005	3·10 ⁻¹⁰	—	0,0025	0,16	—	—
58	Ce	0,000008	1·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
59	Pr	0,000007	6·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
60	Nd	0,00004	2·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
61	Pm	—	—	—	—	—	—	—
62	Sm	0,000008	4·10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—
63	Eu	0,000001	1·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
64	Gd	0,000008	6·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
65	Tb	0,000001	1·10 ⁻¹¹ [12]	—	—	—	—	—
66	Dy	—	7·10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—
67	Ho	0,000001	2·10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—
68	Er	0,000004	6·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
69	Tm	0,000001	1·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
70	Yb	0,000004	5·10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—
71	Lu	0,000001	1·10 ⁻¹⁰	—	—	—	—	—
72	Hf	0,00003 [10]	—	—	—	—	—	—
73	Ta	—	—	—	—	—	—	—
74	W	0,00003	1·10 ⁻⁷	—	—	—	—	0,064
75	Re	—	—	—	—	—	—	—
76	Os	—	—	—	—	—	—	—
77	Ir	—	—	—	—	—	—	—
78	Pt	—	—	—	—	—	—	—

Ленинградский
Гидрометцентр
СИБИРСКИЙ ЦЕНТР

Компонент	Номер в периодической системе элементов Д. И. Менделеева	Океанические воды, ‰ [11]	Речные воды [13]	среднее значение для вод зоны гипергенеза [31]	подземные воды Западно-Сибирского артезианского бассейна [31]	рассолы Ангаро-Ленского бассейна [31]	гидротермы	
							тихоокеанского сегмента [31]	байкальско-рифтовой зоны [31]
Au	79	0,000002	$4 \cdot 10^{-9}$	<0,00003	0,0001	—	—	—
Hg	80	0,00007	$3 \cdot 10^{-8}$	<0,0009	0,022	—	0,016	0,001
Tl	81	—	$1 \cdot 10^{-8}$	—	0,005	—	—	—
Pb	82	0,001	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0022	0,008	23	0,098	0,010
Bi	83	—	$2 \cdot 10^{-7}$	—	0,0002	—	—	—
Po	84	—	—	—	—	—	—	—
At	85	—	—	—	—	—	—	—
Rn	86	—	$6 \cdot 10^{-17}$	—	—	—	—	—
Fr	87	—	—	—	—	—	—	—
Ra	88	—	$1 \cdot 10^{-13}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$	—	$0,1 \cdot 10^{-9}$	—	—
Ac	89	—	$2 \cdot 10^{-19}$	—	—	—	—	—
Th	90	0,0001	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0004	—	0,005	—	—
Pa	91	—	$5 \cdot 10^{-14}$	—	—	—	—	—
U	92	0,0005	$3 \cdot 10^{-6}$	0,0034	—	0,004	—	—

Примечания: 1. Протерк (—) означает, что сведения нет. 2. В графе „Речные воды“ (в ионной форме) в числе приведено содержание ионов в „чистой“ воде, в знаменателе — с учетом антропогенной составляющей, по данным работы [33]. 3. Знак звездочки (*) показывает, что содержание элементов пересчитано из ионной формы. 4. Значения pH даны в безразмерных единицах.





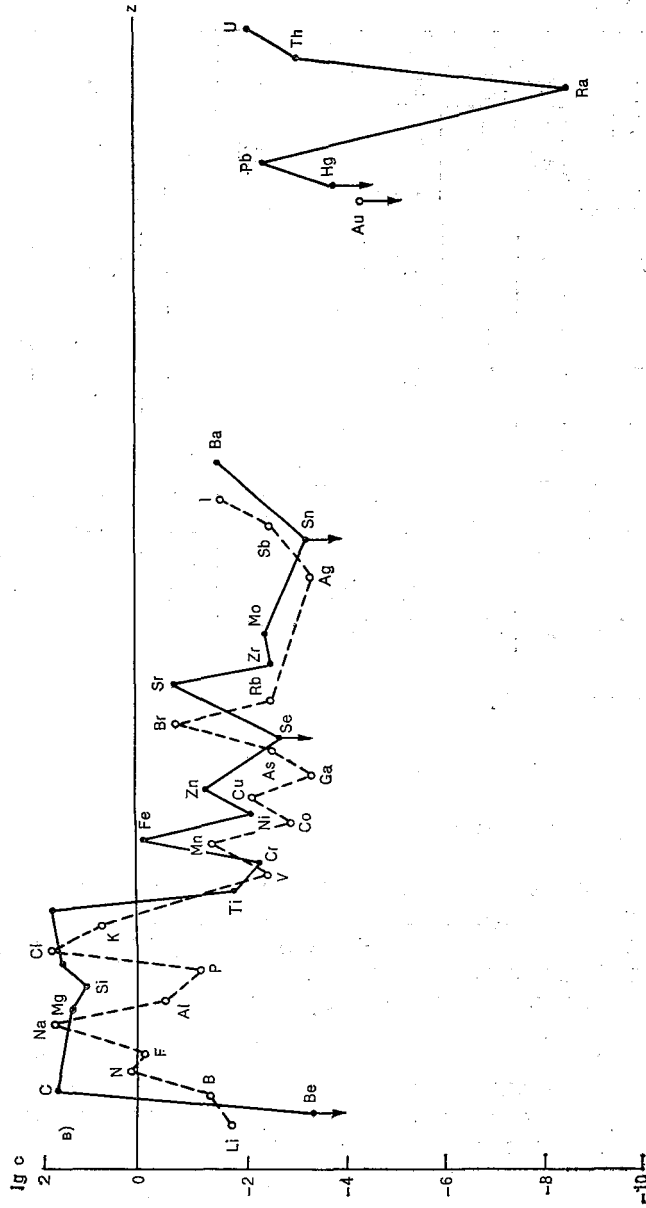


Рис. 1.4. Средние концентрации (с мг/дм³) химических элементов в природных водах в зависимости от порядкового номера в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.
 а — океанические (морские) воды (для построения использованы данные работы [9], б — речные воды, в — воды зоны гипергенеза (по данным работы [34]); 1 — четные элементы, 2 — нечетные элементы, 3 — концентрация элемента менее приведенного значения.

Таблица 1.6

Средний химический состав атмосферных осадков отдельных районов земного шара, мг/дм³ [31]

Компонент	Районы СССР						Север Западной Европы	Юго-Восточная Австралия	США	Япония
	избыточного увлажнения	достаточного увлажнения		недостаточного увлажнения	сухие	средне-влажное				
		европейская часть	азиатская часть							
pH, ед.	5,8	5,9	6,0	6,3	7,1	6,1	5,5	3,0—7,2	4,1—5,8	—
Cl ⁻	4,1	1,8	1,5	3,7	38,9	3,9	3,5	4,4	0,1—22,6	1,1
SO ₄ ²⁻	5,0	5,7	4,4	13,6	35,8	7,2	2,2	сл.	0,03—5,3	4,5
HCO ₃ ⁻	5,0	5,7	5,6	16,0	53,0	9,1	—	—	—	—
NO ₃ ⁻	0,4	0,8	0,7	0,7	0,7	0,6	0,3	—	0,7—4,7	—
Ca ²⁺	0,8	2,0	2,0	6,0	24,2	3,4	1,4	1,2	0,2—6,5	0,9
Mg ²⁺	0,6	0,5	0,2	2,0	3,2	0,7	0,4	0,5	—	0,4
Na ⁺	3,0	2,4	1,6	4,1	21,2*	3,1	2,1	2,5	0,1—22,3	1,1
K ⁺	0,5	0,7	0,7	0,8	—	0,6	0,4	0,4	0,07—1,1	0,3
NH ₄ ⁺	0,5	0,6	0,8	0,8	0,6	0,7	0,4	—	0,05—2,2	—
Сумма	19,9	20,2	17,5	47,7	177,6	29,5	—	—	—	—

* Сумма Na⁺ + K⁺.

1.4. КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

1.4.1. По минерализации

Под минерализацией воды понимают суммарное содержание в ней всех найденных при химическом анализе минеральных веществ. Это содержание выражают в виде суммы ионов, для пресных и солоноватых вод — в миллиграммах на 1 дм³ или в граммах на 1 дм³, для рассолов — в граммах на 1 дм³, или в граммах на 1 кг, или в ‰.

В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по минерализации. Граничные значения минерализации природных вод обосновывают либо с теоретических позиций, либо на основании региональных исследований, либо с учетом практического использования воды. Общепринятым является только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод, т. е. 1 г/дм³; это значение присутствует во всех классификациях. Разошлись мнения по вопросу об одном из весьма важных рубежей — между рассолами и солеными водами: В. И. Вернадский считал таковым

значение 50 ‰, М. Г. Валяшко, а впоследствии и И. К. Зайцев — 35 ‰.

Обоснованным представляется принцип классификации природных вод по минерализации путем установления условных значений минерализации — «узлов», которые получают с миграционных кривых, отражающих поведение главных ионов химического состава воды в зависимости от минерализации. На пересечении кривых (т. е. в «узлах») химический состав перестраивается по преобладающим главным компонентам. По данным Валяшко [7], граничному значению 1000 мг/дм³ соответствует смена преобладания карбонатных ионов преобладанием сульфатных ионов и преобладания ионов кальция преобладанием ионов натрия, а граничному значению 10 ‰ — смена преобладания сульфатных ионов преобладанием ионов хлоридных. Следовательно, миграционные кривые позволяют разделить пресные, солоноватые и соленые воды и выделить в них определенные группы.

Для рассолов обоснование граничных значений минерализации с теоретических позиций заключается в выделении тех градаций минерализации, которые соответствуют интервалам изменений в ионном составе воды, происходящих в связи с физико-химическими превращениями и со сменой одних равновесных систем другими. Последние выявлены экспериментально при выпаривании морских вод в лабораторных и полевых условиях. Рассолы, по Зайцеву [18, 19], охватывают пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из нее начинает выпадать доломит; слабые рассолы — верхний предел примерно соответствует садке гипса из океанической воды; крепкие рассолы отвечают стадии сгущения океанической воды, когда из нее (близ верхнего предела) осаждается галит; весьма крепкие рассолы характеризуются такой степенью сгущения, когда происходит садка карналлита; сверхкрепкие рассолы представляют собой маточную рапу после выпадения из нее карналлита. Следует отметить, что разделение рассолов на подгруппы практически для всех современных классификаций производится именно по этому принципу.

Примером выделения подгрупп в пресных и соленых водах на основании региональных исследований и использования природных вод в практических целях является дробная классификация Н. И. Толстихина [19]. Сверхпресным водам, по Толстихину, отвечают снег и льды Антарктиды; весьма пресным — атмосферные осадки; к очень пресным относится вода озер Байкал, Ладожского, грунтовые воды тундры, высоких гор; особо пресными являются грунтовые воды лесов, средних гор; умеренно пресными — грунтовые воды лесостепи, низких гор; пресноватыми — грунтовые воды степи. Соленые воды разбиты на подгруппы по следующим признакам: слабосоленые — питьевые (по необходимости), минеральные питьевые; среднесоленые — водопойные; сильносоленые — водопойные по необходимости; слабосоленые — нижняя граница (25 ‰) обоснована тем, что при данной минера-

Таблица 1.7

Примеры классификаций природных вод по минерализации

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
В. И. Вернадский [9], 1933—1936	Пресные	<1	
	Солоноватые	1—10	
	Соленые	10—50	
	Рассолы	>50	
И. К. Зайцев [18, 19], 1945—1972	Пресные	<1	<1
	а) весьма пресные		<0,1
	б) нормально пресные		0,1—0,5
	в) жесткие пресные		0,5—1
	Соленые	1—36	1—35
	а) солоноватые		1—3
	б) слабосоленые		3—10
	в) сильносоленые		10—35
	Рассолы	>36	>35
	а) весьма слабые	36—75	35—70
	б) слабые	75—150	70—140
	в) крепкие	150—320	140—270
	г) весьма крепкие	320	270—350
д) сверхкрепкие		>350	
А. М. Овчинников [21]	Ультрапресные	<0,2	
	Пресные	0,2—0,5	
	Воды с относительно повышенной минерализацией	0,5—1	
	Солоноватые	1—3	
	Соленые	3—10	
	Воды повышенной солености	10—35	
О. А. Алекин [1]	Воды рек:		
	очень малой [минерализации]	<0,1	
	малой минерализации	0,1—0,2	
	средней минерализации	0,2—0,5	
	повышенной минерализации	0,5—1,0	
	высокой минерализации	>1,0	
О. А. Алекин [1], 1970	Пресные		<1
	Солоноватые		1—25
	С морской соленостью		25—50
	Рассолы		50

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
М. С. Гуревич и Н. И. Толстихин [15], 1961	Сверхпресные	<0,01	
	Пресные	0,01—1,0	
	а) наиболее пресные	0,01—0,03	
	б) очень пресные	0,03—0,1	
	в) нормально пресные	0,1—0,5	
	г) пресноватые	0,5—1,0	
	Солоноватые	[1—10	
	а) слабосоленые]	[1—3	
	б) сильносоленые]	[3—10]	
	Соленые	10—50	
	а) слабосоленые	10—35	
	б) сильносоленые	35—50	
	Рассолы	[>50	
	а) слабоконцентрирован- ные	50—100]	
	б) крепкие	[100—270]	
	в) очень крепкие	[270—350	
г) сверхкрепкие	>350		
А. В. Щербаков [32], 1962	Пресные:		
	а) резко пресные	<0,2	
	б) умеренно пресные	0,2—0,5	
	в) нормально пресные	0,5—1,0	
	Солоноватые:		
	а) слабосоленые	1—3	
	б) соленые	3—10	
	Соленые:		
	а) слабосоленые	10—30	
	б) соленые	30—50,»	
Е. В. Пиннекер [22], 1966	Рассолы:		
	а) слабые	50—100	
	б) крепкие	100—320	
	в) резко крепкие	> 320	
	Рассолы:		
а) слабые	36—150	35—135	
б) крепкие	150—320	135—265	

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
Ж. С. Сыдыков, К. М. Давлетгалиева [25], 1974	в) весьма крепкие	320—500	265—370
	г) предельно насыщенные	>500	>370
	Пресные:		
	а) ультрапресные	<0,1	<0,1
	б) пресные	0,1—0,5	0,1—0,5
	в) умеренно пресные	0,5—1,0	0,5—0,1
	Переходные (солончатые):		
	а) слабосолончатые	1—3	1—3
	б) солончатые	3—5	3—5
	в) сильносолончатые	5—10	5—10
	Соленые:		
	а) слабосоленые	10—25	10—25
	б) соленые	25—36	25—35
	Переходные (крепосоленые)	36—52	35—50
	Рассолы:		
а) слабые	52—79	50—75	
б) средние	79—150	75—135	
в) крепкие	150—330	135—270	
г) весьма крепкие	330—500	270—370	
д) сверхкрепкие	>500	>370	
Е. В. Посохов [24], 1966	Пресные воды:		
	а) сверхпресные		<0,01
	б) весьма пресные		0,01—0,03
	в) очень пресные		0,03—0,1
	г) особо пресные		0,1—0,3
	д) умеренно пресные		0,3—0,5
	е) пресноватые		0,5—1,0
	Соленые воды:		
	а) слабосолончатые		1—3
	б) среднесолончатые		3—5
	в) сильносолончатые		5—10
	г) слабосоленые		10—25
	д) среднесоленые		25—35
	е) нормальносоленые		>35
	Рассолы:		
а) крепосоленые воды — очень слабые рассолы		35—50	

Автор классификации, годы	Воды	Минерализация	
		г/дм ³	‰
В. С. Самарина [26]	б) слабые		50—75
	в) средние		75—130
	г) крепкие		130—275
	д) очень крепкие		275—325
	е) очень крепкие		325—370
	ж) сверхкрепкие		>370
	Очень пресные	<0,1	
	Пресные:		
	а) мягкие	0,1—0,5	
	б) жесткие	0,5—1	
	Соляные:		
	а) солоноватые	1—3	
	б) сильносоленоватые	3—5	
	в) слабосоляные	5—10	
	г) соляные		
	Рассолы:		
а) очень слабые	35—70		
б) слабые	70—140		
в) крепкие	140—270		
г) весьма крепкие	270—360		
д) сверхкрепкие	>360		

лизации температура замерзания и температура максимальной плотности равны между собой; умеренно соленые — вода опресненных морей; нормально соленые — вода Мирового океана. В рассолах выделена подгруппа крепкосоленых вод, или очень слабых рассолов, соответствующая минерализация воды некоторых осолоненных морей аридных областей.

Следует отметить, что границы подгрупп в классификации Толстихина выделены несколько условно. Наибольшее применение эта классификация может получить в гидрохимии, рассматривающей формирование поверхностных вод. В гидрогеологии в настоящее время наиболее часто применяют классификацию А. М. Овчинникова и И. К. Зайцева. Исходя из конкретных практических целей можно использовать любую классификацию, приведенную в табл. 1.7.

28 Таблица 1.8.

Классификация природных вод по В. А. Сулину [28]

Группа вод	Тип вод				хлоридно-кальциевый
	сульфатно-натриевый	гидрокарбонатно-натриевый	хлоридно-магниевый	хлоридно-кальциевый	
Гидрокарбонатные	Класс А ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс А ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые; класс А ₁ , подгруппа натриевая; класс А ₃ , подгруппа натриевая	Класс А ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс А ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс А ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые
Сульфатные	Класс S ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые	Класс S ₁ , подгруппа натриевая	Класс S ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс S ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс S ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые
Хлоридные	Класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые	Класс S ₁ , подгруппа натриевая	Класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые; класс S ₂ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые	Класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые, натриевые; класс S ₁ , подгруппы кальциевые, магниевые

Примечание: 1. Типы вод выделяют по соотношению ионов, группы вод — по доминирующему аниону, подгруппы — по преобладающему катиону, классы — на основании характеристик, полученных по способу Пальмера.

1.4.2. По химическому составу

В настоящее время насчитывается несколько десятков классификаций природных вод по химическому составу, в основу которых положены различные принципы. Всеобъемлющей универсальной классификации еще не создано. К наиболее распространенным относятся классификации О. А. Алекина, М. Г. Валяшко и В. А. Сулина. Они достаточно просты и нашли наибольшее практическое применение. Описываемые ниже классификации учитывают только главные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) и катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), присутствующие в природных водах.

1.4.2.1. Классификация С. А. Щукарева

По этой классификации [23] ионы делятся на преобладающие и второстепенные. Преобладающими считаются те, количество которых составляет не менее 25 % (сумма анионов и катионов принимается раздельно за 100 %). Химический состав воды может иметь от 2 до 6 преобладающих ионов. На основании группировки анионов с катионами может быть получено 49 различных вариантов. Если, например, в воде преобладают ионы Cl^- и Ca^{2+} , то такая вода называется хлоридно-кальциевой, в случае же преобладания ионов SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} — сульфатно-хлоридной натриево-магниевой.

К недостаткам классификации относятся: 1) громоздкость; 2) отсутствие генетического подхода; 3) некоторый формализм, обусловленный математическим принципом классификации.

1.4.2.2. Классификация В. А. Сулина

В основу данной классификации [28] положено несколько принципов: соотношение между ионами, преобладающие ионы и так называемые пальмеровские характеристики (табл. 1.8). При клас-

Таблица 1.9

Определение типов подземных вод по В. А. Сулину [28]

Тип вод	$\frac{\text{э Na}^+}{\text{э Cl}^-}$	$\frac{\text{э Na}^+ - \text{э Cl}^-}{\text{э So}_4^{2-}}$	$\frac{\text{э Cl}^- - \text{э Na}^+}{\text{э Mg}^{2+}}$
Сульфатно-натриевый	>1	<1	—
Гидрокарбонатно-натриевый	>1	>1	—
Хлоридно-магниевый	<1	—	<1
Хлоридно-кальциевый	<1	—	>1

Примечание. Знак э ставится перед символом иона в том случае, если содержание иона выражено в эквивалентной форме.

88 Таблица 1.10

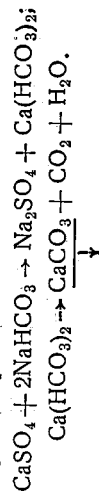
Типы природных вод по классификации В. А. Сулина

Тип вод	Обстановка формирования	Механизм и условия формирования
Хлоридно-магниевый	Морская	<p>Химический состав может быть как унаследованным, так и приобретенным вследствие выщелачивания компонентов из пород морского генезиса, содержащих главным образом NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄. Продолжительность выщелачивания зависит от типа геологических структур, характера рельефа и дренированности района. Подземные воды характеризуют начальную стадию выщелачивания морских отложений, которые еще не исчерпали ресурсы реликтового ионно-солевого комплекса. Сульфат натрия в водах не накапливается вследствие течения реакции $MgCl_2 + 2Na_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + 2NaCl$</p>
Сульфатно-натриевый	Континентальная	<p>Образуется после того, как хлориды магния будут полностью вынесены и доминирующую роль в химическом составе подземных вод станут играть менее растворимые сульфатные соли (гипс, ангидрид). Одновременно с переходом кальция из твердого в растворенное состояние протекают реакции катионного обмена:</p> $Ca_{\text{ион}}^{2+} + 2Na_{\text{кол}}^{+} \rightarrow 2Na_{\text{ион}}^{+} + Ca_{\text{кол}}^{2+}$ $CaSO_4 \text{ вода} + 2Na_{\text{порода}}^{+} \rightarrow Na_2SO_4 \text{ вода} + Ca_{\text{порода}}^{2+}$ <p>Сульфат натрия является специфическим компонентом континентальной обстановки формирования подземных вод гипсовой стадии выщелачивания пород, сменяющей начальную морскую обстановку</p>

Гидрокарбонатно-натриевый (содовый)

Континентальная

В наиболее промытых толщах наряду с растворением гипса под влиянием воды, содержащей CO_2 , идут процессы деструкции полевых шпатов, приводящих к появлению в растворе гидрокарбонатов натрия. До тех пор пока в промываемой толще содержится гипс, а в воде — сульфат кальция, сода не образуется в связи с течением следующих реакций:

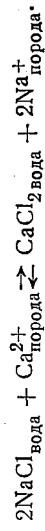


Таким образом, гидрокарбонатный, или соловый, тип вод формируется после того, как гипс будет практически полностью удален из пород. Воды начальной стадии выщелачивания в глубинной обстановке преобразуются в рассолы хлоридно-кальциевого типа

Хлоридно-кальциевый

Глубинная

Формируется вследствие протекания реакций катионного обмена. Они сопровождаются вытеснением поглощенного кальция натрием подземных вод. Реакция носит обратимый характер:



Ионы натрия будут вытеснять ионы кальция из коллоидной части пород, занимая их место

сификации подземных вод нефтяных и газовых месторождений широко используют типы, в то время как группы, подгруппы и классы практически не применяют.

Отнесение подземных вод к тому или другому генетическому типу осуществляется по соотношению некоторых ионов, выраженных количеством вещества эквивалентов (табл. 1.9). Эти соотношения получили наименование генетических коэффициентов.

Химический состав подземных вод определяется условиями формирования в различных природных обстановках. Выделены три главные природные обстановки: морская, континентальная и глубинная (табл. 1.10).

Недостатки классификации:

1) типы природных вод связаны с обстановкой формирования того или иного химического состава в большей степени, чем с историей образования растворимых в воде компонентов;

2) невозможно определить тип природных вод в случае, если генетические коэффициенты равны единице;

3) отсутствует тип кислых вод.

Область применения: нефтегазовая гидрогеология и гидрогеохимия.

1.4.2.3. Классификация О. А. Алекина

Это наиболее часто применяемая в настоящее время классификация природных вод [1], сочетающая принцип деления химического состава по преобладающим ионам с делением по количественному соотношению между ними. Преобладающими считаются ионы с наибольшим относительным содержанием в процентах в пересчете на количество вещества эквивалентов. По преобладающему аниону природные воды делятся на три класса (рис. 1.5):

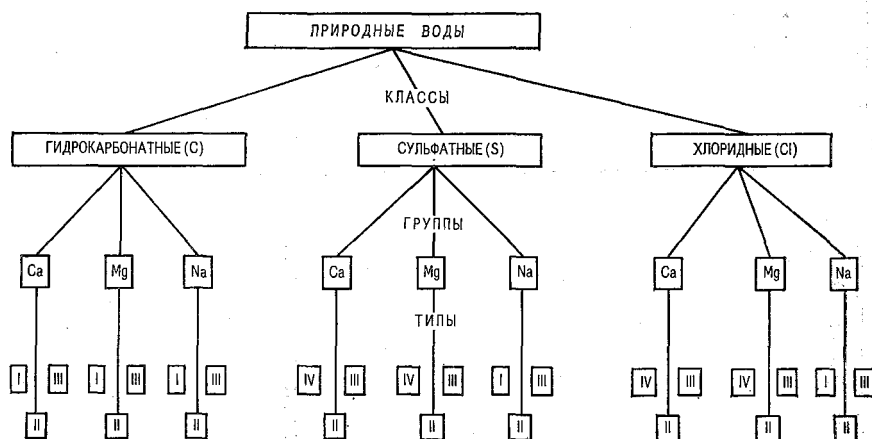


Рис. 1.5. Схема классификации природных вод по О. А. Алекину.

Таблица 1.11

Типы природных вод по классификации О. А. Алекина

Тип вод	Соотношение ионов	Механизм и условия формирования
Первый	$\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	<p>Формируется при взаимодействии растворов с изверженными породами, содержащими большие количества Na^+ и K^+. В отдельных случаях воды первого типа могут образовываться и в результате обмена, Ca^{2+} на Na^+, содержащийся в почвах или породах (например, глауконитах, щелочных глинах)</p>
Второй	$\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	<p>Формируется при взаимодействии с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород (большинство рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации)</p>
Третий	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \text{ или}$ $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$	<p>Формируется в результате испарения молекул воды и катионного обмена (обычно Na^+ раствора на Ca^{2+} и Mg^{2+} почв и пород). К этому типу относятся воды океанов, морей, лиманов, многих соляных озер и большинства сильноминерализованных подземных вод</p>
Четвертый	$\text{HCO}_3^- = 0$	<p>Формируется при выветривании и разработке сульфидных месторождений и богатых сульфидами угольных залежей; при вулканической деятельности (кратерные озера, горячие источники); при активных сульфатредуцирующих процессах (воды грязевых вулканов и нефтяных месторождений); в северных и влажных областях (тундровые воды, воды торфяников и лесов)</p>

1) гидрокарбонатных и карбонатных вод (большая часть мало-минерализованных вод рек, озер, водохранилищ и некоторые подземные воды);

2) сульфатных вод (промежуточные между гидрокарбонатными и хлоридными водами, генетически связаны с различными осадочными породами);

3) хлоридных вод (высокоминерализованные воды океанов, морей, соленых озер, подземные воды закрытых структур и др.).

Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальция, магния и натрия. Каждая группа в свою очередь подразделяется на четыре типа вод, определяемые соотношением между содержанием ионов в процентах в пересчете на количество вещества эквивалентов (табл. 1.11).

Возможность существования природных вод других классов (нитратный, боратный) не исключена, но крайне маловероятна. Более реально преобладание в некоторых природных водах кремниевой кислоты, но она почти полностью недиссоциирована и не уравнивает катионов.

Выделение в отдельный класс природных вод с преобладанием органического вещества невозможно, так как органическое вещество природных вод обладает весьма сложным составом.

Для краткого обозначения 27 видов природных вод применяются символы. Класс обозначается символом, выведенным из названия соответствующего аниона (С, S, Cl), а группа — своим химическим символом, который проставляется в виде степени к символу класса. Принадлежность к типу обозначается римской цифрой в индексе к символу класса. Следовательно, символы пишутся следующим образом: C_{II}^{Ca} (гидрокарбонатный класс, группа кальция, тип II).

Кроме того, для количественной характеристики добавляются значения минерализации воды (внизу, с точностью до 0,1‰ и общей жесткости в пересчете на молярную концентрацию эквивалента (вверху, с точностью до целых миллимолей в 1 дм³): например, $C_{II}^{Ca}_{0,4}$ означает, что вода гидрокарбонатного класса, группы кальция, типа II, с минерализацией 0,4 г/дм³ и жесткостью 5 ммоль/дм³.

Недостатки классификации:

1) нарушен принцип соподчинения, так как тип является высшей таксономической единицей, объединяющей классы, а не наоборот;

2) кислые воды (четвертый класс) не вписываются в рамки классификации, так как в подобных природных водах присутствуют в относительно больших концентрациях ионы тяжелых металлов;

3) отсутствует тип природных вод, соответствующий хлоридно-магниевому (по Сулину), что несколько сужает потенциальные возможности применения данной классификации для характеристики нефтяных вод, поверхностных и подземных рассолов.

Применяется в гидрохимии поверхностных вод суши.

Таблица 1.12

Гипотетический состав солей основных типов природных вод по М. Г. Валяшко [7]

Тип вод	Главные ионы	Состав гипотетических связей
Сульфатный (подтипы сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый)	SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$, Ca^{2+} присутствуют лишь в пределах растворимости сульфата; карбонатные и гидрокарбонатные ионы — в пределах растворимости их кальциевых и магниевых солей	MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, Na_2SO_4 , NaCl CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , MgCl_2
Карбонатный	CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{Na}^+(\text{K}^+)$, Ca^{2+} и Mg^{2+} присутствуют лишь в пределах растворимости их карбонатов	Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl MgCO_3 , CaCO_3
Хлоридный	Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} присутствуют в пределах растворимости кальциевой соли, CO_3^{2-} , HCO_3^- — в пределах растворимости соединений Ca^{2+} и Mg^{2+}	CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaSO_4 , CaCl_2 NaCl , MgCl_2

1.4.2.4. Классификация М. Г. Валяшко

В основу классификации [5] положена растворимость карбонатов кальция, магния и сульфата кальция (табл. 1.12) и метаморфизация природных вод. Отнесение природных вод к одному из трех основных типов осуществляется с помощью так называемых коэффициентов метаморфизации (табл. 1.13).

Таблица 1.13

Изменение коэффициентов метаморфизации для трех основных типов природных вод [7]

Тип вод	$K_I = \frac{Na_2CO_3 + NaHCO_3}{Na_2SO_4}$	$K_{II} = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}$	$K_{M.K} = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}$	$K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}$
Карбонатный	n^*	8	—	—
Сульфатный, подтипы:				
натриевый	0	n	8	—
магниевый	—	0	n	8
Хлоридный	—	—	0	n

Примечание. $K_{M.K}$ — коэффициент метаморфизации Н. С. Курнакова [10].

* $0 < n < \infty$.

Вышеприведенные типы охватывают подавляющее большинство природных вод. Однако в этой классификации отсутствовали кислые воды с низким значением рН. Поэтому Валяшко с соавторами [7] предложили выделить четвертый тип — кислые воды. В табл. 1.14 приведены значения коэффициентов, которые используются для выделения всех четырех типов вод.

Отличительным свойством выделенных типов природных вод является то, что переход состава воды из одного типа в другой не может быть осуществлен иначе, чем путем взаимодействия с веществом окружающей среды (табл. 1.15). Эти процессы получили наименование процессов метаморфизации природных вод. Типы связаны между собой взаимными переходами [6] (рис. 1.6).

Для кислого типа главным будет переход в один из первых трех типов вод (гораздо более устойчивых в поверхностной обстановке

Таблица 1.14

Коэффициенты, определяющие принадлежность воды к одному из основных типов природных вод [7]

Тип воды	$K_{H_1} = \frac{\text{э}CO_3^{2-} + \text{э}HCO_3^-}{\text{э}Ca^{2+} + \text{э}Mg^{2+}}$	$K_{H_2} = \frac{\text{э}CO_3^{2-} + \text{э}HCO_3^- + \text{э}SO_4^{2-}}{\text{э}Ca^{2+} + \text{э}Mg^{2+}}$	$K_{H_3} = \frac{\text{э}CO_3^{2-} + \text{э}HCO_3^- + \text{э}SO_4^{2-}}{\text{э}Ca^{2+}}$	$K_{H_4} = \frac{\text{э}CO_3^{2-} + \text{э}HCO_3^-}{\text{э}Ca^{2+}}$
Карбонатный	> 1	> 1	> 1	> 1
Сульфатный, подтипы:				
натриевый	< 1	> 1	> 1	^> 1
магниевый	< 1	< 1	> 1	^> 1
Хлоридный	< 1	< 1	< 1	< 1
Кислых вод	0	^> 1	^> 1	0

Примечание. э — количество вещества эквивалентов того иона, который стоит справа.



Рис. 1.6. Взаимные переходы типов природных вод, по М. Г. Валешко и др. [10] с добавлениями, сделанными авторами настоящей главы.

и в верхней части осадочной оболочки), и только в редких случаях и на очень ограниченных территориях происходит обратный переход одного из этих типов вод в кислые воды. Такой путь трансформации показан на рис. 1.6 пунктирными стрелками.

Важным достоинством данной классификации является то, что в ее основе заложен генетический подход, который нередко дает возможность, с одной стороны, по современному химическому облику вод воссоздать их исходный состав, а с другой — предсказать вероятные изменения в химическом составе современных вод под действием процессов метаморфизации.

88 Таблица 1.15

Ведущие факторы и процессы, контролирующие переходы между основными типами природных вод

Переходы типов природных вод	Направление метаморфизации	Обстановка формирования	Ведущие факторы и процессы
Карбонатный → сульфатный → хлоридный	Прямая	Поверхностные воды	Аридный климат, увеличение минерализации, повышенное поступление в водный объект глинистого вещества, поступление ионов кальция с поверхностными и подземными водами
Хлоридный → сульфатный → карбонатный	Обратная	То же	Гумидный климат, снижение минерализации, уменьшение подвижности кальция, уменьшение подвижности водных масс, а в иловых водах — развитие сульфатредуцирующих процессов
Карбонатный → сульфатный → хлоридный	Прямая	Подземные воды	Увеличение длительности существования в относительно закрытой системе, повышение минерализации и подвижности ионов кальция, катионный обмен ($Mg^{2+} + Ca_{\text{города}} \rightarrow Ca_{\text{вода}}^{2+} + Mg_{\text{города}}^{2+}$)
Хлоридный → сульфатный → карбонатный	Обратная	То же	Увеличение промытости геологических структур, снижение минерализации
Хлоридный → карбонатный	"	"	Проникновение в толщу морских отложений инфильтрационных вод карбонатного типа и их взаимодействие с седиментационными хлоридно-кальциевыми водами

Недостатки классификации:

1) кислые воды плохо вписываются в рамки классификации, поскольку главными катионами в этих водах нередко бывают тяжелые металлы, а кислотность обусловлена присутствием свободных минеральных (серная, соляная) и органических (фульво-кислоты, гуминовые и др.) кислот;

2) классификация не отражает количественное и качественное изменение в химическом составе пресных поверхностных вод суши.

Применяется главным образом для характеристики подземных вод (в том числе и некоторых поверхностных вод — морских, океанических, соляных озер).

В табл. 1 хорошо прослеживается сходство между классификациями, выполненными различными авторами.

Таблица 1.16

Сопоставление типов природных вод по наиболее распространенным классификациям (по Е. В. Посохову [23] с добавлениями авторов)

М. Г. Валяшко [5]	В. А. Сулин [28]	О. А. Алекин [1]
Карбонатный	Гидрокарбонатно-натриевый	Первый (I)
Сульфатный, подтипы:		
Na_2SO_4	Сульфатно-натриевый	Второй (II)
MgCl_2	Хлоридно-магниевый	Третий „а“ (IIIa)
Хлоридный	Хлоридно-кальциевый	Третий „б“ (IIIб)
Кислый	Отсутствует	Четвертый (IV)

Несмотря на некоторые недостатки, классификации Валяшко и Алекина являются наиболее удачными из существующих. Классификации Валяшко и Сулина целесообразно использовать для характеристики главным образом подземных вод (в том числе и некоторых поверхностных вод — морских, океанических, соляных озер), классификацию Алекина — для поверхностных мало-минерализованных вод суши.

1.5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Для наглядного изображения химического состава природных вод обычно используют формулы, чаще всего формулу Курлова (табл. 1.17), и графики.

В гидрохимической терминологии имеет место несогласованность в названии типов природных вод. С целью унификации наименования природных вод рекомендуется придерживаться следующего правила: основное прилагательное писать полностью, а

Таблица 1.17

Описание формулы Курлова

Вид формулы	Описание формулы
$M_{15}Rn_{20}H_2S_{32}CO_2^{0,22} \frac{Cl64HCO_336}{Na72Ca28} T_{46}, D_{880}$	<p>В числителе записываются проценты количества вещества эквивалентов анионов, а в знаменателе — катионов. Содержания анионов и катионов располагаются слева направо в порядке убывания. Ионы, содержащиеся в воде в концентрациях менее 10% (при сумме анионов и катионов по 100% каждый), не входят в формулу. Слева от дроби представляется минерализация в граммах на 1 дм³ (г/дм³) и приводится содержание некоторых микроэлементов или преобладающих газов в мг/дм³. Справа от дроби записывается температура воды в градусах Цельсия и дебит воды в кубических дециметрах в секунду или кубических метрах в сутки (дм³/с или м³/с).</p>

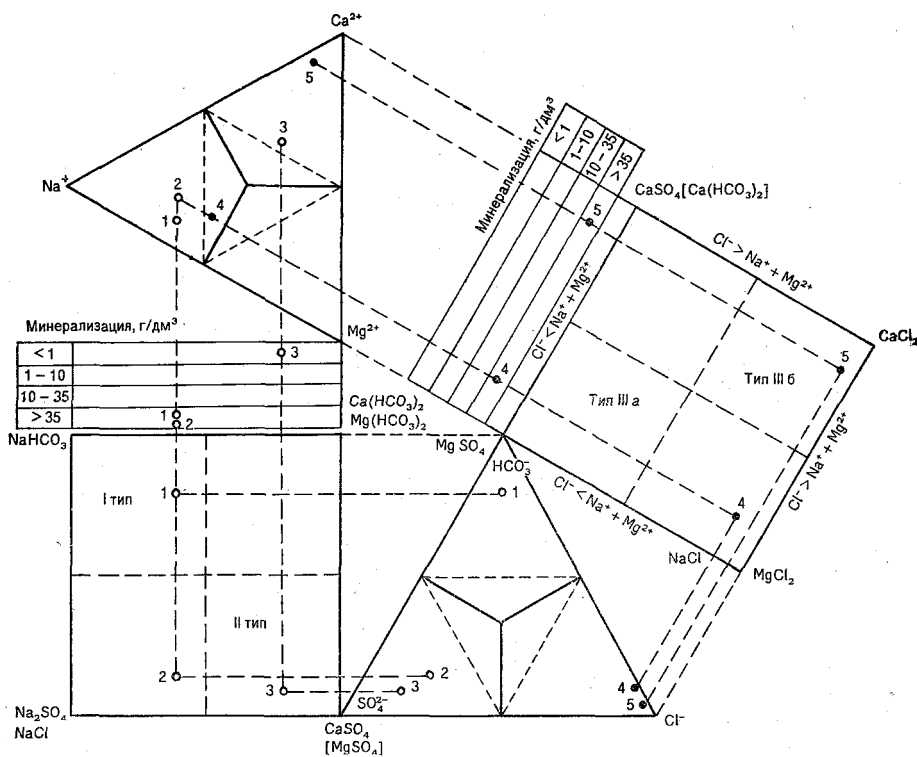


Рис. 1.7. График-комбинация двух треугольников с двумя квадратами, по Е. В. Посохову.

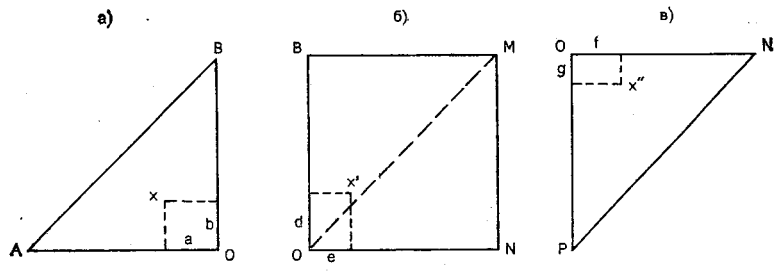


Рис. 1.8. Графики для нанесения фигуративных точек химического состава природных вод.
 а — треугольник для вод карбонатного типа; б — квадрат для вод сульфатного типа, в — треугольник для вод хлоридного типа.

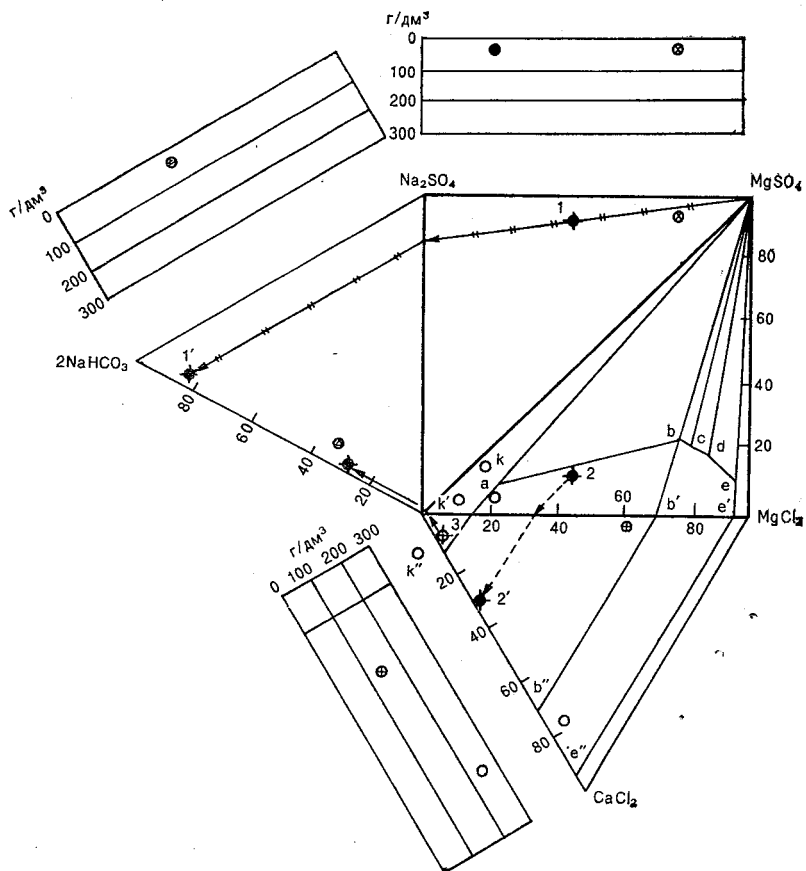


Рис. 1.9. Объединенная диаграмма основных типов природных вод, по М. Г. Валяшко.

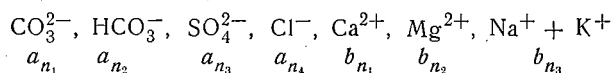
Таблица 1.18

Правила расчета и нанесения индексов на графики М. Г. Валяшко с соавторами [10]

Тип природных вод	Правила
Карбонатный	<p>Берется равнобедренный прямоугольный треугольник AOB (рис. 1.8 а), в вершинах которого помещается: в вершине A — 100% количества вещества эквивалентов $CO_3^{2-} + HCO_3^-$, связанных с Na^+; в вершине B — 100% количества вещества эквивалентов SO_4^{2-}, связанных с Na^+; в вершине O — 100% количества вещества эквивалентов Cl^-, связанных с $Na^+ + K^+$.</p> <p>Расчет индексов ведется исходя из эквивалентной формы выражения анализа воды:</p> $CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ + K^+,$ $a_{n_1} \quad a_{n_2} \quad a_{n_3} \quad a_{n_4} \quad b_{n_1} \quad b_{n_2} \quad b_{n_3}$ <p>где a_n — количество вещества эквивалентов анионов (ммоль), b_n — количество вещества эквивалентов катионов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) $(a_{n_1} + a_{n_2}) - (b_{n_1} + b_{n_2}) = a_{n_{ост}}$; 2) $a_{n_1} + a_{n_3} + a_{n_4} = \sum a_n$; 3) $a_{n_{ост}} \cdot 100 / \sum a_n = a$; 4) $a_{n_3} \cdot 100 / \sum a_n = b$; 5) $a_{n_4} \cdot 100 / \sum a_n = c$, <p>где a, b, c — в процентах. Проверка: $a + b + c = 100\%$.</p> <p>От точки O по направлению OA откладывается отрезок, численно равный индексу a, и через полученную точку проводится прямая, параллельная стороне OB; по направлению OB откладывается отрезок, численно равный индексу b, и через эту точку проводится прямая, параллельная стороне OA. Фигуративная точка воды будет расположена в месте пересечения этих двух прямых (точка x на рис. 1,8 а)</p>
Сульфатный	<p>Используя квадрат $OVMN$, вершины которого будут соответствовать (рис. 1.8 б): O — 100% количества вещества эквивалентов Cl^-, связанного с Na^+; B — 100% количества вещества эквивалентов SO_4^{2-}, связанного с $Na^+ + K^+$; N — 100% количества вещества эквивалентов Cl^-, связанного с Mg^{2+}; M — 100% количества вещества эквивалентов SO_4^{2-}, связанного с Mg^{2+}</p>

Тип природных вод	Правила
-------------------	---------

Индексы рассчитываются исходя из количества вещества эквивалентов по результатам анализа воды:



Примечание. Можно исходить из процентной формы количества вещества эквивалентов. Здесь может быть два случая (см. табл. 1.14):

Случай I ($K_{n_4} > 1$ и $K_{n_4} < 1$):

$$1) (b_{n_1} + b_{n_2}) - (a_{n_1} + a_{n_2}) = b_{n_1 \text{ост}};$$

$$2) a_{n_3} + a_{n_4} = \sum a_n;$$

$$3) a_{n_3} \cdot 100 / \sum a_n = d;$$

$$4) b_{n_1 \text{ост}} \cdot 100 / \sum a_n = e,$$

где d и e — в процентах.

Проверка:

$$a_{n_4} \cdot 100 / \sum a_n = m; \quad d + m = 100\%;$$

$$b_{n_3} \cdot 100 / \sum a_n = n; \quad e + n = 100\%,$$

где m и n — в процентах.

От точки O по направлению OB откладывается в масштабе значения индекса d и через полученную точку проводится прямая, параллельная стороне OB ; по направлению ON откладывается значение индекса e и через полученную точку проводится прямая, параллельная стороне ON . На пересечении этих прямых будет лежать фигуративная точка состава растворенных солей данного состава — точка x' . Если квадрат $OBMN$ разделить диагональю OM на два треугольника, то фигуративные точки состава вод сульфатно-натриевого подтипа будут лежать в треугольнике OBM , фигуративная точка химического состава воды сульфатно-магниевого (или хлоридно-магниевого) подтипа — в треугольнике OMN .

Случай II ($K_{n_4} < 1$, т. е. $a_{n_1} + a_{n_2} < b_{n_1}$):

$$1) (a_{n_1} + a_{n_2} + a_{n_3}) - b_{n_1} = a_{n_3 \text{ост}};$$

$$2) b_{n_2} + b_{n_3} = \sum b_n;$$

$$3) a_{n_3 \text{ост}} \cdot 100 / \sum b_n = d;$$

$$4) b_{n_2} \cdot 100 / \sum b_n = e,$$

где d и e — в процентах.

Проверка: $b_{n_3} \cdot 100 / \sum b_n = n; \quad d + n = 100\%;$

$$a_{n_4} \cdot 100 / \sum b_n = m; \quad e + m = 100\%,$$

где n и m — в процентах.

Рассчитанные индексы наносятся на диаграмму, как описано выше для случая I.

Тип природных вод	Правила
-------------------	---------

Хлоридный

Используется равнобедренный прямоугольный треугольник ONP (см. рис. 1.8*в*). Вершине O будет соответствовать 100% Cl^- , связанного с $Na^+ + K^+$, вершине N — 100% Cl^- , связанного с Mg^{2+} , вершине P — 100% Cl^- , связанного Ca^{2+} .

Расчет индексов ведется по количеству вещества эквивалентов при анализе воды:

CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Na^+ + K^+$

a_{n_1} a_{n_2} a_{n_3} a_{n_4} b_{n_1} b_{n_2} b_{n_3}

$$1) \quad b_{n_1} - (a_{n_1} + a_{n_2} + a_{n_3}) = b_{n_1 \text{ ост}};$$

$$2) \quad b_{n_1} + b_{n_2} + b_{n_3} = \sum b_n;$$

$$3) \quad b_{n_2} \cdot 100 / \sum b_n = f;$$

$$4) \quad b_{n_1 \text{ ост}} \cdot 100 / \sum b_n = g;$$

$$5) \quad b_{n_3} \cdot 100 / \sum b_n = h,$$

где f, q, h — в процентах

Проверка: $f + g + h = 100\%$.

От точки O откладывается отрезок ON , численно равный индексу f , и через эту точку проводится прямая, параллельная стороне OP , по направлению OP откладывается отрезок, равный индексу q , и через полученную точку проводится прямая, параллельная стороне ON . Фигуративная точка состава x'' будет расположена на пересечении этих прямых.

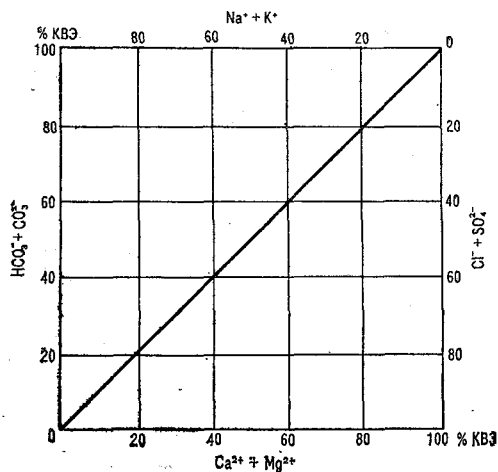


Рис. 1.10. График-квадрат Н. И. Толстихина.

Данные представлены в процентах количества вещества эквивалентов (КВЭ).

прилагательное, указывающее на второстепенное свойство предмета, сокращено. Например, если в химическом составе воды преобладают гидрокарбонатные и сульфатные анионы и катионы магния и натрия, причем гидрокарбонатного больше, чем сульфатного, а натрия больше, чем магния, то воду следует называть сульфатно-гидрокарбонатной магниево-натриевой.

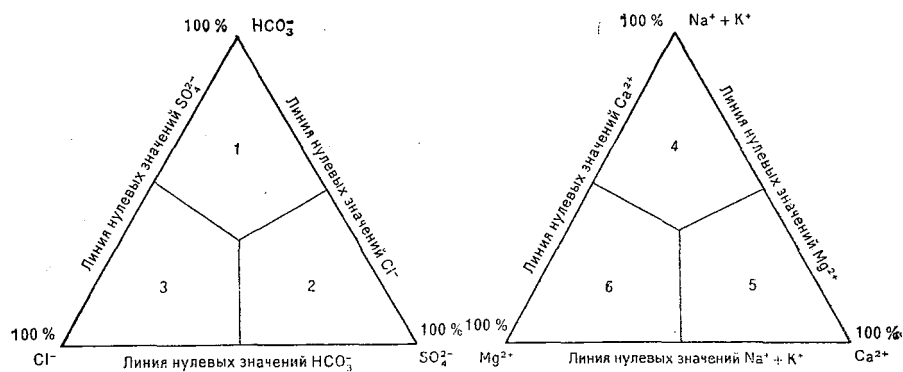


Рис. 1.11. Треугольник Ферре.

Данные представлены в процентах количества вещества эквивалентов.

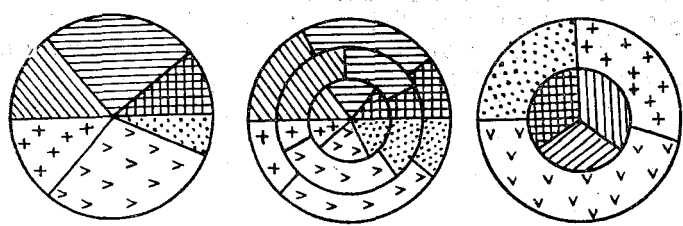
Графические построения применяют в основном в следующих целях:

1) для выяснения происхождения химического состава природных вод (рис. 1.7—1.9). Используют два способа графического изображения, предложенных соответственно Е. В. Посоховым [23] и М. Г. Валяшко с соавторами [7]. Расчеты для нанесения фигуративных точек на графики по способу Валяшко приведены в табл. 1.18;

2) для изображения на гидрохимических картах и других графических материалах фактических данных по химическому составу природных вод (табл. 1.19);

3) для систематизации большого числа данных по химическому составу природных вод (рис. 1.10 и 1.11).

Способы изображения на гидрохимических картах и других графических материалах фактических данных по химическому составу природных вод

Способ изображения	Наименование	Правила построения
	<p>Диаграмма-круг Толстихина для одной пробы воды</p> <p>Диаграмма-круг Толстихина для нескольких проб воды</p>	<p>В двух половинах круга, каждая из которых соответствует 50 или 100%, выделяются секторы, соответствующие количеству вещества эквивалентов: в одной половине — анионов (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}), в другой — катионов (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}). Диаметр круга в масштабе характеризует минерализацию воды (мг/дм³ или г/дм³)</p> <p>Круг делится на кольца. Их число отвечает количеству проб воды; внутри каждого кольца выделяются секторы, отвечающие содержанию количества вещества эквивалентов ионов в %</p> <p>Диаграммы-круги видоизменяются. Так, иногда катионы помещаются во внутреннем круге, а анионы — во внешнем. Часто на диаграммы-круги наносятся дополнительные сведения (содержание микроэлементов и газов, гипотетических солей и т. д.)</p>

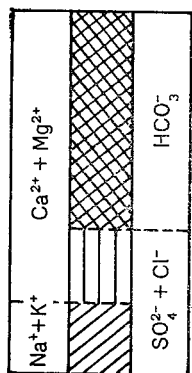


Диаграмма-прямоугольник Роджерса

Предложен для изображения химического состава природных вод по классификации Пальмера. Прямоугольник выгнут по горизонтали и разделен на три параллельные полосы. Весь размер колонки принимается за 100 (200)%. В верхней половине откладываются количества натрия с калием и кальция с магнием, в нижней — гидрокарбонатных, хлоридных и сульфатных ионов (количество вещества эквивалентов ионов откладываются в % с учетом масштаба). На средней полосе путем пересечения линий, соответствующих катионам и анионам, откладываются свойства воды по Пальмеру [28].

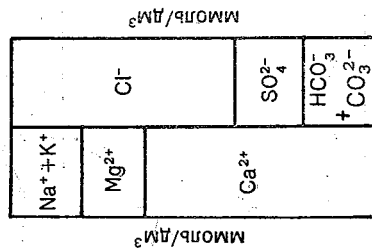
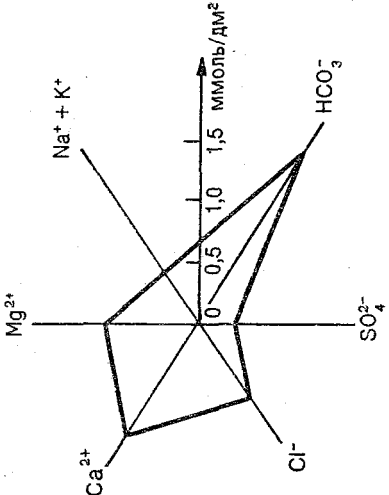


Диаграмма-прямоугольник

Упрощенная модификация диаграммы-прямоугольника Роджерса [28]. Прямоугольник делится пополам, в каждой из половинок выделяются по три участка для анионов и катионов. Последнее наносится индексами ионов (штриховкой или цветом). Количественная характеристика наносится с учетом масштаба

48 Продолжение табл. 1.19

Способ изображения	Наименование	Правило построения
	<p>Диаграмма-роза</p>	<p>Составляется посредством откладывания на шести векторах розы количеств вещества эквивалентов трех анионов и трех катионов в ммоль/дм³ в выбранном масштабе</p>

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

2.1. ОТБОР ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД

2.1.1. Общие положения

Отбор проб является важнейшей частью исследований, определяющей качество и надежность гидрохимической информации. Проблема отбора проб очень сложна, поэтому дать подробные рекомендации для всех случаев и в соответствии со всеми требованиями практически невозможно. Общие требования к отбору проб природной воды для определения ее химического состава и физических свойств изложены в ГОСТе 17.1.5.05—85. Основные принципы, которые следует соблюдать при отборе проб, заключаются в следующем.

Пробы воды, отобранные для анализа, должны быть достаточно представительными и репрезентативными, т. е. должны характеризовать состояние воды в водном объекте или его части за определенный промежуток времени; в процессе отбора, предварительной обработки, хранения и транспортировки пробы не должны происходить существенные изменения химического состава и свойств воды. Отбор проб должен производиться с учетом специфики водного объекта (морфология, гидрология и т. п.) и специфики контролируемых веществ (растворенное, взвешенное, коллоидное, пленочное, „мертвое”, „живое”). Объем пробы должен быть достаточным для анализа и соответствовать применяемой методике.

Различают *точечные* и *объединенные (усредненные) пробы*. Точечные пробы получают путем однократного отбора требуемого для анализа количества воды. Эти пробы характеризуют качество воды в данном пункте водного объекта во время отбора. Объединенные пробы представляют собой объединенную по тому или иному принципу серию точечных проб. Эти пробы характеризуют средний состав воды за некоторый промежуток времени.

В зависимости от цели исследований отбор проб может быть *разовым*, *серийным* или *регулярным*. Разовый отбор используют сравнительно редко для периодического определения возможных изменений состава воды в хорошо изученном водном объекте, если определяемые компоненты не подвержены большим изменениям во времени, по глубине и акватории водного объекта. Регулярный

и серийный отбор дает более определенную и надежную информацию о состоянии водного объекта и качестве его воды.

При анализе серийных проб определяют содержание наблюдаемых компонентов с учетом места и времени отбора.

Пункты отбора проб выбирают в соответствии с целями анализа и на основании обследования местности. За исключением наблюдений в специальных целях, пробы на химический анализ не следует отбирать:

— в местах, подверженных непосредственному влиянию воды притоков;

— вблизи населенных пунктов, если около них в данный водный объект выводятся сточные воды;

— около предприятий, загрязняющих воду отходами производства;

— на участках слабого водообмена, т. е. на застойных участках (на мелководье и в рукавах у самого берега).

В реках и ручьях пробы обычно отбирают на глубине 20—50 см от поверхности и на таком расстоянии от дна, которое допускает аппаратура для отбора пробы. Пробы могут быть смешанными по глубине или по поперечному сечению на стрежне потока.

В морях, озерах, водохранилищах, прудах при детальном исследовании пробы отбирают по трехмерной сетке как минимум на двух горизонтах: у поверхности (0,2—0,5 м) и у дна (0,5 м от дна). На промежуточных горизонтах пробы воды отбирают в зависимости от существующего в это время распределения слоев воды с различной температурой — выше, ниже и в слое температурного скачка. В целях сравнимости результатов химического анализа проб воды целесообразно установить стандартные горизонты, например 0,5; 2; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 500 и 1000 м с учетом термической стратификации.

Отбор проб *атмосферных осадков* целесообразно проводить на метеоплощадках. Пробоотборники должны быть установлены в местах, защищенных от пыли и случайного загрязнения, на высоте около 2 м от поверхности земли.

В зависимости от цели исследования *объем проб* может колебаться от 1 до 20 л и более. Общий объем проб определяют в зависимости от программы наблюдений с учетом объемов, требуемых для определения каждого ингредиента. Пробы для определения ингредиентов с одинаковой предварительной подготовкой, консервацией и условиями хранения группируют вместе.

2.1.2. Устройства, используемые для отбора проб

Способ отбора проб воды из водного объекта зависит от глубины, с которой необходимо отбирать пробу. Пробу воды из поверхностного слоя осторожно, без взбалтывания отбирают каким-либо сосудом, чаще всего *бутылью*, из глубинных слоев — *батометром*. Батометр должен отвечать следующим требованиям:

— проходящая через него вода не должна в нем задерживаться;

— батометр должен плотно закрываться, чтобы можно было фиксировать пробы с определенной глубины;

— материал пробоотборников должен быть химически инертным.

Наиболее часто для отбора пресных вод используют батометры Рутнера и Молчанова, для отбора морских и океанических вод — металлические батометры типа БМ-48 или пластмассовые батометры большого объема конструкции Института океанологии АН СССР. В последнее время получили распространение автоматические пробоотборники и плавающие самоходные устройства. Для количественной оценки некоторых ингредиентов (нефтепродукты, СПАВ и т. д.) в ряде случаев требуется учет их содержания в поверхностной пленке. Для отбора пленки чаще всего применяют устройства из планктонной сети или других материалов.

Отбор проб атмосферных осадков производят в специальные осадкосборники или при помощи широкой воронки, трубка которой доходит до дна бутылки. Отбор проб снега можно производить неметаллической лопаткой непосредственно в широкогорлые бутылки в местах, где он лежит наиболее толстым слоем.

Для хранения проб обычно используют стеклянные или полиэтиленовые бутылки, предварительно вымытые концентрированной соляной кислотой и обезжиренные синтетическими моющими средствами или хромовой смесью и тщательно ополоснутые водопроводной и затем дистиллированной водой.

2.1.3. Предварительная подготовка и консервация проб

Поскольку поверхностные воды являются чрезвычайно подвижной динамической системой, сразу после отбора пробы необходимо принять меры, предотвращающие изменение истинного химического состава воды. Если проба предназначена для определения растворенных веществ, ее следует немедленно после отбора профильтровать через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк. Ряд ингредиентов (диоксид углерода, растворенный кислород и др.) и физические свойства необходимо определять сразу, другие (соединения биогенных элементов, общие показатели и т. д.) — вскоре после отбора проб. Если это невозможно, пробы консервируют в соответствии с указаниями, приведенными в табл. 2.1, и транспортируют в специальной таре, исключающей возможность поломки склянок, в возможно короткие сроки.

До начала анализа пробы рекомендуется хранить в холодильнике при температуре 3—5 °С и вынимать из него только перед самым началом работы.

22 Таблица 2.1

Способы консервации и хранения проб поверхностных вод, предназначенных для проведения химического анализа [7, 8]

Исследуемый компонент	Подготовка пробы, консервация	Срок и условия хранения	Используемая посуда
Цветность	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк	Не более 2—3 ч после отбора, определение сразу после отбора	Полиэтиленовая
Концентрация водородных ионов (рН) Растворенный кислород	Только в свежееотборанных пробах	Хранению не подлежат	Полиэтиленовая или стеклянная
Сероводород и сульфиды	Фиксация раствором хлористого марганца и раствором смеси иодистого калия и гидроксида калия сразу после отбора	Не более суток после отбора и фиксации	Стеклянная
Гидрокарбонаты	Фиксация раствором диметилпарафенилендиамина и хлорного железа сразу после отбора	Не более 2—3 сут после отбора и фиксации	Полиэтиленовая
Жесткость, кальций, магний, натрий, калий, хлориды	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк	Не более суток	Полиэтиленовая
Сульфаты	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация 2—4 см ³ хлороформа на 1 дм ³ воды	Длительное время	Стеклянная или полиэтиленовая
Аммоний, нитриты, нитраты, азот общий, фосфаты	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация 2—4 см ³ хлороформа на 1 дм ³ воды	После консервации длительное время при температуре 3—4°С	То же
Кремниевая кислота	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация 1 см ³ раствора Н ₂ SO ₄ (1:3) на 1 дм ³ воды	Сразу после отбора; после консервации — не более 1—3 сут при температуре 3—5°С	Полиэтиленовая
		Анализ вскоре после отбора, при консервации возможно хранение в течение 1—3 сут при температуре 0—3°С	

Органический углерод	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация 2 см ³ 3%-ного раствора хлорной ртути на 1 дм ³	Анализ сразу после отбора, при консервации допустимо хранение не более 3—5 сут при 3—5°C	Стеклоянная посуда с притертыми пробками
Химическое потребление кислорода (ХПК)	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация 1 см ³ раствора серной кислоты (1:3) на 1 дм ³ воды	Анализ сразу после отбора, при консервации допустимо хранение не более суток при температуре 3—5°C	Стеклоянная
Нефтепродукты, жиры	Экстракция на месте отбора или консервация проб 2—4 см ³ четыреххлористого углерода на 1 дм ³ воды	Анализ вскоре после отбора, при консервации возможно хранение не более 2 недель в прохладном темном месте	Стеклоянная посуда с притертыми пробками (или обернутыми фольгой)
Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ)	Консервация 2—4 см ³ хлороформа на 1 дм ³ воды	Анализ вскоре после отбора, при консервации возможно хранение 2—3 сут при температуре 3—5°C	Стеклоянная
Фенолы	Консервация 4 г твердого гидроксида натрия на 1 дм ³ воды	Анализ не позднее 4 ч после отбора, при консервации возможно хранение в течение 3—4 сут при температуре 2—4°C	"
Пестициды	Экстракция на месте отбора четыреххлористым углеродом	Не позднее 2 сут после отбора	Стеклоянная (недопустимо применение резиновых пробок)
Тяжелые металлы	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация очищенной соляной кислотой (20 см ³ (1:1) на 1 дм ³ воды)	После консервации пробы могут храниться длительное время	Стеклоянная
Цианиды	Консервация гидроксидом натрия до pH=11	Анализ вскоре после отбора, температура хранения 3—4°C	"

Исследуемый компонент	Подготовка пробы, консервация	Срок и условия хранения	Используемая посуда
Амины	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; консервация раствором соляной кислоты до pH = 1 ... 2	При консервации возможно хранение в течение 3—5 сут, в выпаренном состоянии соли аминов могут храниться значительное время над силикагелем	Стеклоянная
Органические кислоты	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк	Анализ не позднее суток после отбора, температура хранения 2—4°C	"
Гумусовые кислоты		Пробы могут храниться длительное время (до 2 мес) при температуре 3—5°C	Стеклоянная или полиэтиленовая
Углеводы	Фильтрование через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мк; температура 3—5°C	Анализ не позднее суток после отбора, температура хранения 3—5°C	То же

2.2. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

Решение сложного комплекса задач, связанных с охраной окружающей среды и рациональным использованием водных ресурсов, осуществляется на достаточно широкой и надежной экспериментальной основе — методиках химического анализа воды, развитие которых должно идти по пути дальнейшего повышения специфичности, чувствительности, точности. Все большее внимание уделяется автоматизации методов, их унификации и стандартизации.

Наиболее часто при анализе природных вод используют фотометрические методы, однако применяют и газохроматографические, атомно-абсорбционные методы. В последние годы увеличивается доля инструментальных методов анализа воды.

В табл. 2.2 приведены сведения о методах, используемых для определения химического состава природных вод. Спецификой химического анализа морских вод является необходимость учета либо устранения влияния солености на результаты с помощью процедур, изложенных в методических пособиях [6].

2.3. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Гарантируемые показатели точности измерений, установленные при метрологической оценке методик выполнения измерений (МВИ) с учетом всех возможных изменений влияющих факторов пробы и МВИ, характеризуют точность любого из результатов измерений, которые могут быть получены по данной МВИ при ее строгом соблюдении.

Показатель точности измерений, выполняемых по МВИ в соответствии с ГОСТом 8.505—84 [1], должен быть выражен одним из следующих способов: пределом $\sigma(\Delta)$, соответствующим принятой вероятности P , возможных значений модуля погрешности измерения (суммарная погрешность) или двумя характеристиками составляющих суммарной погрешности:

— показателем воспроизводимости — значением среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений $\sigma(\Delta)$, меняющейся при изменениях содержаний компонента одной и той же пробы при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов МВИ;

— показателем правильности — пределом, соответствующим принятой вероятности P , возможных значений модуля систематической составляющей погрешности измерений $\sigma(\Delta_c)$ содержания компонента любой пробы при допускаемых методикой изменениях влияющих факторов пробы.

На основе допускаемых показателей точности измерений устанавливаются нормы точности измерений, выполняемых по МВИ. Они могут быть установлены в стандартах норм точности измере-

56 Таблица 2.2

Методы химического анализа, используемые при исследовании природных вод

Показатель или компонент	Единица измерения	Диапазон измеряемой концентрации	Метод	Показатели, %		
				точности $\sigma(\Delta)$	воспроизводимости $\sigma(\Delta)$	правильности $\sigma(\Delta)$
Растворенный кислород	мг/дм ³	0,05—0,10	Иодометрический	20	10	8
		св. 0,10—1,00		15	8	6
		св. 1,0—5,0		10	5	4
		св. 5,0—15,0		5	3	2
		0,30—12,0		5	3	2
Диоксид углерода	мг/дм ³	1,0—10	Титриметрический (прямой)	20	10	8
		св. 10		10	5	4
Цветность	мг/дм ³	1—10	Спектрофотометрический	50	25	20
		св. 10		10	5	4
Сероводороды и сульфиды	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический (прямой)	40	20	16
		св. 0,10—0,50		25	13	10
Биохимическое потребление кислорода (БПК), молекулярный кислород	мг/дм ³	0,50—2,0	Скляночный	20	10	8
		св. 2,0—5,0		15	8	6
		св. 5,0—20		10	5	4
Химическое потребление кислорода (ХПК), атомарный кислород	мг/дм ³	5—10	Титриметрический	20	10	8
		св. 10—30		15	8	6
		св. 30—100		10	5	4

Гидрокарбонаты, карбонаты	мг/дм ³	10	Титриметрический ² (обратный)	44	22	1
		св. 10—50		19	8	1
Гидрокарбонаты	мг/дм ³	св. 50—500	Потенциометрического титрования ²	12	6	1
		10		15	8	18
Сульфаты	мг/дм ³	св. 10—500		15	4	11
		10	Титриметрический ² с азотнокислым свинцом и дитионом	32	16	12
		св. 10—100		18	9	7
		св. 100—300		4	2	3
		10—50	Титриметрический ² с солью бария в присутствии органического К	30	13	16
		св. 50—300	Турбидиметрический	12	7	6
Сульфаты	мг/дм ³	0,50—1,0		8	2	6
		св. 1,0—20		23	12	4
Хлориды	мг/дм ³	10—100	Гравиметрический	5	3	2
		св. 100—1500		2	1	1
Сумма ионов	мг/дм ³	2,0—15,0	Меркуриметрический ²	18	9	7
		10—75	Аргентометрический ²	16	8	6
Кальций	мг/дм ³	75—250		4	2	3
		50—500	Расчетный	20	10	8
Магний	мг/дм ³	св. 500—7000		12	6	5
		1,0	Титриметрический ² с ЭДТА	52	26	11
Жесткость	ммоль/дм ³	св. 1,0—22,0		10	5	4
		св. 22,0—95,0		2	1	1
Жесткость	ммоль/дм ³	0,02—4,0	Фотометрический с бриллиантовым желтым	20	10	8
		св. 4,0—20,0		10	5	4
Жесткость	ммоль/дм ³	1,0—16,0	Титриметрический ² с ЭДТА	16	8	6

Показатель или компонент	Единица измерения	Диапазон ¹ измеряемой концентрации	Метод	Показатели, %		
				точности σ (Δ)	воспроиз- водимости σ (Δ)	правиль- ности σ (Δ)
Натрий	мг/дм ³	1,0—5,0 св. 5,0—50	Пламенно-фотометрический ²	21	10	8
Калий	мг/дм ³	1—2,5 св. 2,5—50	То же	16	7	6
Аммоний	мг/дм ³	0,025—0,5 св. 0,5—5,0	Спектрофотометрический с гипохлоритом и фенолом	25	13	3
Аммоний	мг/дм ³	0,05—0,10 св. 0,10—0,50	Фотометрический с реактивом Несслера	40	20	16
Нитриты (N)	мкг/дм ³	5—10 10—25 св. 25—100 св. 100—300	Спектрофотометрический с реактивом Грисса	20	10	8
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса	59	25	20
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса	25	12	10
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса	10	5	4
Нитраты (N)	мкг/дм ³	10—20 св. 20—300	Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса с предварительным восстановлением до NO ₂	149	75	59
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса	88	44	37
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса	50	26	17
Фосфаты (P)	мкг/дм ³	5—10 св. 10—20 св. 20—50 св. 50—200	Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса с предварительным восстановлением до NO ₂	33	17	10
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса с предварительным восстановлением до NO ₂	89	45	36
			Спектрофотометрический ² с реактивом Грисса с предварительным восстановлением до NO ₂	59	29	24
Фосфаты (P)	мкг/дм ³	5—10 св. 10—20 св. 20—50 св. 50—200	Фотометрический ²	140	69	22
			Фотометрический ²	73	36	12
			Фотометрический ²	40	20	7
				13	10	3

Фосфор (общий)	мг/дм ³	0,02—0,05 св. 0,05—0,10	Фотометрический ² с персульфатным окислением	113	57	46
Силикаты	мг/дм ³	св. 0,10—0,40	В виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты	53	27	22
	мг/дм ³	0,5—5,0 св. 5,0—15,0	В виде синего восстановленного кремнемолибденового комплекса	33	17	14
Кремний (общий)	мг/дм ³	0,05—0,90 св. 0,90—1,5	Деполимеризация в щелочных растворах	20	10	8
	мг/дм ³	0,05—5,0 св. 5,0—15,0	Деполимеризация сплавлением со смесью буры и соды	10	5	4
	мг/дм ³	0,05—5,0 св. 5,0—15	Фотометрический с ортофенантролином	15	8	6
Железо (общее)	мг/дм ³	0,02—1,0 св. 1,0—4,0	Фотометрический с ортофенантролином ²	20	10	12
Железо (3)	мг/дм ³	0,07—0,20 св. 0,20—0,50	Фотометрический с ортофенантролином ²	10	5	4
	мг/дм ³	св. 0,50—1,0	Фотометрический с ортофенантролином ²	6	3	1
Железо (2)	мг/дм ³	0,020—0,50 св. 0,50—4,0	Фотометрический с окислением персульфатом ²	5	2	1
	мг/дм ³	0,05—0,20 св. 0,20—0,50	Фотометрический с фотохимическим окислением	20	10	8
Азот (общий)	мг/дм ³	0,1—0,5 св. 0,5—1,5	Фотометрический с окислением персульфатом	5	2	2
	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический с фотохимическим окислением	44	22	15
Марганец	мг/дм ³	0,1—0,5 св. 0,5—1,5	Фотометрический с окислением персульфатом	20	9	9
	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический с окислением персульфатом	10	4	5
	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический с окислением персульфатом	25	12	10
	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический с окислением персульфатом	15	8	6
	мг/дм ³	0,05—0,10	Фотометрический с окислением персульфатом	12	6	5

Показатель или компонент	Единица измерения	Диапазон измерения концентрации	Метод	Показатели, %		
				точности $\sigma(\Delta)$	воспроизводимости $\sigma(\Delta)$	правильности $\sigma(\Delta)$
Никель	мг/дм ³	0,005—0,05 св. 0,05—0,20	Фотометрический с диметилглиоксимом	20	10	8
Кобальт	мг/дм ³	0,002—0,009 св. 0,009—0,050	Фотометрический с α -Нитрозо- β -Нафтолом	50	5	4
Олово, титан, серебро, никель, молибден, железо, алюминий, марганец, медь, ванадий, свинец, кобальт, висмут	мг/дм ³	0,0018—0,005 св. 0,005—0,100	Спектрографический с полным электродом	25	12	10
	мг/дм ³	0,0002—0,001 св. 0,001—0,100	Спектрографический на торец электрода	50	10	8
	мкг/дм ³	1,0—20 св. 20—1000	Фотометрический с дигизином	25	12	10
Свинец	мкг/дм ³	100—500 св. 6,0—50	Фотометрический с дигизином	15	8	6
				10	5	4
Медь	мг/дм ³	2,0—6,0 св. 6,0—50	Фотометрический с диэтилдитиокарбаматом	20	10	8
Цинк	мкг/дм ³	2,0—20 св. 20—100	Фотометрический с дигизином	15	8	6
				10	5	4
Ртуть	мкг/дм ³	0,5—5,0 св. 5,0—20	Фотометрический с дигизином	20	10	8
				10	5	4
Хром (общий)	мкг/дм ³	0,03—0,20 св. 0,20—0,5	Фотометрический с дифенилкарбазидом	35	18	14
				10	5	4

Хром (6)	мг/дм ³	0,01—0,03	Фотометрический с дифенилкарба- зидом ²	25	12	10
		0,03—0,10		10	4	6
Нефтепродукты	мг/дм ³	0,10—0,20	Тонкослойной хроматографии с ИК— УФ-окончанием	8	4	4
		0,20—0,30		7	3	3
		0,02—0,90		50	25	20
		св. 0,90—3,0		20	10	8
		0,02—0,1		30	15	12
Фенолы	мкг/дм ³	св. 0,1—1,0	Люминесцентно-хроматографический	20	10	8
		1—10		100	50	5
СПАВ	мг/дм ³	св. 10—50	Фотометрический с предварительной отгонкой ²	47	24	2
		0,001—0,020		10	5	5
		0,01—0,10		30	20	16
		св. 0,10—0,50		20	10	8
		0,01—0,05		14	6	4
Фториды	мг/дм ³	св. 0,05—0,40	С-бис-(этилендиамин) медью ²	15	7	6
		0,01—0,40		20	10	8
		10—5—10—4		20	10	3
		св. 10—4—10—3		18	9	3
		св. 10—3—10—2		16	8	4
Ксантогенаты	мг/дм ³	св. 10—2—10—1	Фотометрический с La-Ализарин- комплексом	14	7	4
		0,001—0,01		50	25	20
		св. 0,01—0,05		30	15	12
CN- и CNS-	мг/дм ³	св. 0,05—0,50	Потенциометрический с селектив- ным электродом ²	20	10	8
		0,05—0,20		30	15	12
		св. 0,20—1,0	С пиридинбензидиновым реактивом	20	10	8

Показатель или компонент	Единица измерения	Диапазон измерений концентрации	Метод	Показатели, %		
				точности $\sigma(\Delta)$	воспроизводимости $\sigma(\Delta)$	правильности $\sigma(\Delta_c)$
Пестициды ДДТ	мкг/дм ³	0,02—0,09 св. 0,09—0,20	Тонкослойной хроматографии	40	20	16
	мкг/дм ³	0,05—0,5 св. 0,50—5,0	Газохроматографический ²	40	20	16
ДДЭ	мкг/дм ³	0,05—0,50 св. 0,50—5,0	Газохроматографический	44	22	18
	мкг/дм ³	0,005—0,05 св. 0,05—0,50	"	31	16	13
α, γ — ГХЦГ	мкг/дм ³	2—6 св. 6—10	"	60	30	24
	мкг/дм ³	0,05—0,10 св. 0,10—10	"	33	16	13
Хлорофос, рогор	мкг/дм ³	0,005—0,05 св. 0,05—0,50	"	40	20	16
	мкг/дм ³	10—50 св. 50—100	Газохроматографический ²	38	19	15
Метафос	мкг/дм ³	2,0—5,0 св. 5—10	"	50	25	20
	мкг/дм ³	100—300 св. 10—50	Газохроматографический ²	35	18	14
Карбофос	мкг/дм ³	2,0—5,0 св. 5—10	"	54	8	26
	мкг/дм ³	10—50 св. 50—100	Фотометрический с диэтилдитиокарбаминатом	21	8	14
Мышьяк	мкг/дм ³	2,0—5,0 св. 5—10	"	30	15	12
	мкг/дм ³	10—50 св. 10—50	Фотометрический с диэтилдитиокарбаминатом	25	12	10
Метанол	мкг/дм ³	0,10—2,0 св. 2,0—10,0	Визуально-колориметрический	20	10	8
	мг/дм ³	0,10—2,0 св. 2,0—10,0	Фотометрический с хромотроповой кислотой	10	5	4
				20	10	8
				20	10	8
				20	10	8
				20	10	8
				20	10	8

Капролактам	мг/дм ³	5,0—20	Фотометрический	40	20	16
Лигнин водорастворимый	мг/дм ³	5—20 св. 20—100 св. 100—250	Спектрофотометрический	50	25	20
Лигносulfонат	мг/дм ³	3,0—50 св. 50—100 св. 100—250	"	30	15	12
Протолигнин	мг/дм ³	0,2—1,0 св. 1,0—2,0	Фотокolorиметрический	20	10	8
Углеводы	мг/дм ³	0,2—5,0 св. 5,0—10,0	Фотометрический с антроном	50	25	20
Жиры	мг/дм ³	0,10—0,40 св. 0,40—1,0	Тонкослойной хроматографии с ИК-окончанием	40	20	16
Смолы и асфальтены	мг/дм ³	0,01—0,05 св. 0,05—0,16	Люминесцентно-хроматографический	25	12	10
Формальдегид	мг/дм ³	0,03—0,60 св. 0,60—1,8	Фотометрический	20	10	8
Бензойная кислота	мг/дм ³	2,0—8,0 св. 8,0—10,0	Спектрофотометрический	50	25	20
Полифосфаты	мг/дм ³	0,005—0,07 св. 0,07—0,20	Фотометрический	35	18	14
Кадмий	мг/дм ³	0,10—2,0 св. 2,0—20	Фотометрический с дитизином	50	25	20
Дигнофосфаты	мг/дм ³	0,05—0,20 св. 0,20—0,50	Экстракционно-фотометрический	20	10	8
Метилмеркаптан	мг/дм ³	0,002—0,50 св. 0,50—3,0	Иодометрический с отгонкой	30	15	12
Скнипидар	мкг/дм ³	20—50 св. 50—140	Титриметрический	50	25	20
				25	12	10

¹ Диапазоны приведены с учетом погрешности и необходимого округления конечных результатов.

² Методика аттестована.

Сведения о приборах, применяемых при химическом анализе природных вод

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
Фотоэлектрический	КФК	Фотоколориметры $\lambda = 310 \dots 630$ нм; $\tau = 100 \dots 5\%$; $D = 0 \dots 1,3$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$; τ для контрольных светофильтров: К1 113%, К2 79,0%
Фотометрический	КФК-2	$\lambda = 315 \dots 980$ нм; $\tau = 100 \dots 5\%$; $D = 0 \dots 1,3$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$; τ при $\lambda = 540$ нм для контрольных светофильтров: К1 13,1%, К2 79,1%. Габариты 435×335×330 мм, масса 14 кг
Фотоэлектрический концентрационный	КФК-2-УХЛ4.2	$\lambda = 315 \dots 980$ нм; $\tau = 100 \dots 5\%$; $D = 0 \dots 1,3$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$; τ для контрольных светофильтров: К1 13,1%, К2 79,1%
Переносной	КФК-2МП-УХЛ4.2 ФК-120	$\lambda = 315 \dots 930$ нм; $\tau = 100 \dots 1\%$; $D = 0 \dots 2$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$; τ для контрольных светофильтров: К1 11,6%, К2 78,9% $\lambda = 400 \dots 700$ нм; $\tau = 0 \dots 100\%$, $\sigma(\Delta) = \pm 2\%$; $D = 0-1,0$, $\sigma(\Delta) = \pm 2\%$. Габариты фотоколориметра 330×450×80 мм, масса 2 кг; масса блока питания 1,6 кг
С выводом на цифровое вычислительное устройство	СФ-26 СФ-46 ИКС-29	Спектрофотометры $\lambda = 186 \dots 1100$ нм, $\sigma(\Delta) = \pm (0,1 \dots 5)$ нм; $\tau = 1 \dots 100\%$, Габариты 930×590×230 мм, масса 75 кг $\lambda = 190 \dots 1100$ нм; $\tau = 1 \dots 100\%$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$. Габариты спектрофотометра 940×305×600 мм, масса 60 кг $\nu = 4200 \dots 400$ см ⁻¹ , $\sigma(\Delta) = \pm 3,1\%$; $\tau = 10 \dots 100\%$

Массовый автоматизированный ИК-спектрофотометр с микроЭВМ	ИКС-33	$\Delta\lambda = \pm 1\%$; 8 программ; разрешаемый спектральный интервал ($\nu = 950 \text{ см}^{-1}$) не хуже 1,1 см; размеры рабочей сетки на бланке $150 \times 298 \text{ мм}$. Габариты $772 \times 467 \times 320 \text{ мм}$; масса 65 кг
Автоматический	С-604	$\nu = 4300 \dots 6300 \text{ см}^{-1}$; $\sigma(\Delta) = \pm 2\%$ (для τ) $\lambda = 25 \dots 83 \text{ нм}$; $\tau = 3 \dots 100\%$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$; $D = 0 \dots 1,5$. Габариты оптического блока $354 \times 64 \times 56 \text{ мм}$, масса 58 кг; пробоотборника $13 \times 322 \times 247 \text{ мм}$, 6,8 кг
Автоматический с управлением и обработкой данных на базе микропроцессора	С-605	$\lambda = 200 \dots 1100 \text{ нм}$; $\tau = 3 \dots 100\%$, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$
Анализатор содержания нефтепродуктов в сточных водах переносной	АНВП-79	Пределы измерения $0-1000 \text{ мг/дм}^3$; диапазоны измерений $0-10$, $0-100$ и $0-1000 \text{ мг/дм}^3$, $\sigma(\Delta) = \pm 20\%$.
Флюориметр лабораторный, для измерения отношения световых потоков флюоресценции двух или более проб жидкости	"Квант-5"	Габариты и масса анализатора: преобразователь фотометрический $270 \times 162 \times 342 \text{ мм}$, 7,2 кг; блок питания сетевой $157 \times 147,5 \times 420 \text{ мм}$, 10,5 кг; эксгратор $200 \times 310 \times 190 \text{ мм}$, 3,4 кг $\lambda = 5 \dots 100\%$, цена деления 1%; спектральные диапазоны: возбуждения $260-700 \text{ нм}$, флюоресценции $280-750 \text{ нм}$, $\Delta = \pm 1\%$ с концентрацией флюоресцента $10 \text{ нг/дм}^3 \dots 500 \text{ мкг/дм}^3$; Вместимость измерительной кюветы не более 5 см^3 .
		Габариты $405 \times 310 \times 180 \text{ мм}$, масса 13 кг

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
Кварцевый лабораторный настольного типа для качественного анализа металлов, сплавов, руд	ИСП-30	$\lambda = 200 \dots 600$ нм; $\Phi_{об} = 703$ мм; длина спектра 200 мм; ЛД: 0,35 нм/мм при $\lambda = 200$ нм, 3,9 нм/мм при $\lambda = 400$ нм и 11 нм/мм при $\lambda = 600$ нм, максимальный размер фотопластинки 9×24 см; $U = 220$ В; $N = 50$ Вт; снабжен реле времени
Стеклый трехпризменный для эмиссионного анализа веществ с малым числом спектральных линий	ИСП-51	Габариты $1750 \times 430 \times 410$ мм, масса 90 кг $\lambda = 360 \dots 10\,000$ нм; $\Phi_{об} = 304$ мм; $OO = 1,2,3$ и $1,55, 0,5^x$ и 1^x ; ЛД = 10,5 и 4,7 нм/мм при $\lambda_c = 500$ нм; полная длина спектра 46 и 106 мм; 3 сменных камеры и 3 коллиматора.
Автоматизированная фотоканальная электрическая система с микроЭВМ для спектрального анализа материалов (порошкообразных, сплавов)	ДСФ-44	Габариты $1760 \times 770 \times 500$ мм, масса 110 кг $\lambda = 230 \dots 530$ нм, обратная ЛД, при работе с дифференциальными решетками: при 2430 штр/мм 0,27 нм/мм, при 1800 штр/мм 0,36 нм/мм
То же, с обработкой данных на микроЭВМ, типа ДЗ-28	ДФС-452	То же
Микрофотометры (источники возбуждения спектров и вспомогательное оборудование для эмиссионного анализа)		
Для измерения плотности спектрограмм	МФ-2	$D = 0 \dots 2$, без дополнительной линзы 21х, с дополнительной линзой 33х; размер фотометрируемой пластинки до 9×24 см; цена деления шкалы микрометрического барабанчика 0,01 мм; высота отсчетного экрана 500 мм. Габариты $1000 \times 800 \times 600$ мм, масса 48 кг

Двухлучевой для регистрации плотности спектров	МФ-4	То же $D=0 \dots 1,2, 0-1,8$ и $0-2,5$.
		Габариты $900 \times 700 \times 480$ мм, масса 75 кг
Приборы для пламенной и электротермической атомизации		
Фотометр пламенный для количественного определения щелочных, щелочноземельных элементов, а также магния, бора, хрома и марганца	ПФМ	Комплектуется светофильтрами для анализа ($\lambda = 589, 620, 766, 671$ нм). Светофильтры для анализа других элементов поставляются по требованию заказчика. Чувствительность: по Na 0,005, мкг/см ³ , по Ca 0,7 мкг/см ³ , по Li и K 0,02 мкг/см ³ на деление; $V_{пр} = 1 \dots 2$ см ³ ; $t_{ан} = 20$ с; $U = 220$ В; $N = 220$ Вт.
Спектрофотометр-пламенный атомно-абсорбционный полуавтоматический регистрирующий для определения 32 элементов	„Сатурн-2“	Габариты фотометра $522 \times 330 \times 485$ мм, блока питания $460 \times 290 \times 275$ мм; масса 22 кг (комплект) $\lambda = 213,4 \dots 852,1$ нм; пределы измерения: Na 0,035—2 мкг/см ³ , K 0,2—5 мкг/см ³ , Ca 0,5—20 мкг/см ³ , Mg 0,125—1 мкг/см ³ , Fe 0,7—10 мкг/см ³ ; $V_{пр} = 1 \dots 3$ см ³ ; $t_{ан} = 120 \dots 200$ с.
Спектрофотометр атомно-абсорбционный полуавтоматический; для определения 32 элементов; с пламенным и термографитовым атомизатором; с управлением и обработкой данных микроЭВМ	„Сатурн-3“	$\lambda = 190 \dots 850$ нм; $\tau = 0,01 \dots 0,99$; $V = 1 \dots 3$ см ³ на одно определение при пламенной атомизации; $t_{ан} = 120-200$ с; расход газа 200 дм ³ /с; асход окислителя 1500 дм ³ /с.
Спектрофотометр атомно-абсорбционного типа (с микроЭВМ)	С-115М	Габариты $1060 \times 470 \times 675$ мм, масса 200 кг $\lambda = 190 \dots 860$ нм; характеристическая концентрация для атомизаторов распылитель—пламя: Al 0,49 мкг/см ³ , Cd 0,018 мкг/см ³ ; предел обнаружения для атомизаторов: Al 0,080 мкг/см ³ , Cd 0,01 мкг/см ³ ; расход анализируемой пробы при работе атомизатором распылитель—пламя: 4 ± 1 и 10 ± 3 см ³ /м мин

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
Комплекс аппаратуры для атомно-абсорбционного анализа	КАС-120.1	$\lambda = 193 \dots 850$ нм для монохроматора; входная щель 0,5 мм; выделяемый спектральный интервал 0,18 нм; рабочий газ — ацетилен, водород; окислитель — воздух, закись азота; нагрев кюветы 3300°C
Унифицированный автоматизированный атомно-абсорбционный спектрофотометр с микроЭВМ	СА-9МП	$\lambda = 193 \dots 870$ нм; $\tau = 0,01 \dots 0,99$; $D = 0 \dots 1,5$; предел разрешения не менее 0,3 нм
Анализатор, для определения ртути	„Ртуть-102“	Диапазон измерения содержания ртути от 6—1000 нг в пробе; на приборе Рихтера $\sigma(\Delta) = \pm 25\%$ при 6 нг, $\sigma(\Delta) = \pm 5\%$ при 1000 нг; на приборе 20 см ³ $\sigma(\Delta) = \pm 5\%$ при 200 нг
Хроматографы (для газовой и жидкостной хроматографии)		
Лабораторный универсальный, для анализа органических и неорганических соединений	ДУМ-8)	Диапазон линейного программирования температуры термостага колонок 75—300°C; диапазон рабочей температуры термостага: колонок разделительных 75—300°C, испарителей 100—350°C
Лабораторный, газовый, для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с $T_{\text{кип}} \leq 450^\circ\text{C}$	„Цвет-100“	Колонки стальные, стеклянные и фторопластовые набивные; система термостагирования обеспечивает установку температуры 50—420°C; в диапазоне 5) — 220°C $\sigma(\Delta) = \pm 3\%$, свыше 25) — 40°C, $\sigma(\Delta) = \pm 5\%$; терморегулятор испарителя обеспечивает установку температуры испарения 50—450°C, $\sigma(\Delta) = \pm 1,5\%$; в интервале концентрации: по пропану $1,12 \cdot 10^{-3}$ — $4,48 \cdot 10^{-2}$ мг, $\sigma(\Delta) = \pm 15\%$, по линдану $1 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ мг, $\sigma(\Delta) = 20\%$, по метафосу $3 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ мг, $\sigma(\Delta) = \pm 25\%$
Лабораторный унифицированный для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с $T_{\text{кип}} \leq 45^\circ\text{C}$	„Цвет-66)“	Колонки насадочные, микронасадочные, капиллярные из нержавеющей стали, стекла и фторопласта; работает в режиме изотермического и линейного программирования; $T_{\text{кип}} = (59 \dots 400) \pm 0,2^\circ\text{C}$; скорость повышения температуры при программировании 1—32°C/мин; погрешность установки температуры $\pm 5^\circ\text{C}$.

<p>Для анализа органических веществ, поглощающих в Уф-области</p>	<p>"Цвет-304"</p>	<p>Детекторы: ДИП, ДТИ, ДПР, ДТД, ДП, ПЧ; по пропану: ДИП $2,5 \times 10^{-8}$ мг/см³, с ДТД $2 \cdot 10^{-5}$ мг/см³, с ДП $2 \cdot 10^{-4}$ мг/см³; по метаносу с ДТИ $5 \cdot 10^{-9}$ мг/см³ по γ-гексахлорбутану с ДПР $5 \cdot 10^{-10}$ мг/см³; предусмотрена возможность дозирования газообразных, жидких и твердых проб; ввод пробы в двухканальный испаритель при комнатной температуре микропроба на 1 и 10 мм³ и газовым краном, а также обораваемым до 150°C устройством ввода твердых проб</p>
<p>Газовый аналитический, для определения состава смесей с $T_{\text{кпл}} < 450^\circ\text{C}$</p>	<p>Серия "Цвет-500М" "Цвет-570" "Цвет-550"</p>	<p>Колонки стальные и стеклянные насадочные; система термостатирования "Цвет-570" обеспечивает установку температуры колонок от 99 до 399°C с дискретностью 1°C, $\sigma(\Delta) = \pm 5\%$ при 99-200°C, $\sigma(\Delta) = \pm 2,5\%$ при 200-399°C; температура термоста испарителя 50-450°C с дискретностью 1°C</p> <p>"Цвет-550" не работает при отрицательной температуре, так как не имеет криогенной установки, и не может применяться для анализа газовых смесей</p>
<p>Микроколоночный</p>	<p>ХЖ-1305</p>	<p>Колонки стальные с внутренним диаметром 0,5 и 1 мм, длиной 30, 50, 100, 150 мм; производительность насоса (16...4) · 10 мм³/ч.</p>
<p>pH-метр-редоксметр лабораторный на транзисторах с приспособлением для подключения блока автоматического титрования</p>	<p>pH-673</p>	<p>Детектор спектрофотометрический, $\lambda = 200 \dots 600$ нм, кювета диаметром 0,8 мм, объемом, 0,8 мм³, длина оптического пути 1,5 мм. Дозирование пробы краном-переключателем, минимально дозируемый объем 4 мм³. Предусмотрен сбор фракций разделяемой смеси для повторного анализа. Кол-дктор фракций на 100 сборников с отбором по объему 2,5, 5, 10 и 20 мм³.</p>

Приборы для электрохимических методов анализа
Приборы для потенциометрии

Пределы измерений: -1...14 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,05$ ед. рН; $\pm 100 \dots \pm 2000$ мВ, $\sigma(\Delta) = \pm 5$ мВ и 0...3 ед. рNa; температурная компенсация ручная или автоматическая (0-100°C); $U = 220$ В; $N = 15$ Вт.

Габариты 345×269×225 мм, масса 6 кг

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
Переносной для измерения рН и Eh в поверхностных водах	рН-110	Пределы измерений: 2...12 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ ед. рН; Eh—750...750 мВ, $\sigma(\Delta) = \pm 10$ мВ
Иономер лабораторный для измерения активной концентрации одно- и двухвалентных анионов и катионов, а также для редоксметрии	И-102	Пределы измерений: 0...14 ед. рН, 0...3,0 ед. рNa и ед. рК; 1...4 ед. рAg; 1...5 ед. рI и ед. рCN, 1...4 ед. рCl и ед. рВ, 1...16 э. д. с. 0... ± 1200 мВ. Габариты 225×135×75 мм, масса 2,8 кг
Лабораторный прецизионный рН-метр	рН-101	Пределы измерений 0...14 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,005$ ед. рН; порог чувствительности $\pm 0,0001$ ед. рН. Масса около 6 кг
Иономер лабораторный, для определения активности рNH ₄ , рН, рК, рСа, рV, рMg, рNO ₃ , а также Eh	И-120М	Диапазон показаний: одновалентные ионы —1...19 ед. рХ, $\sigma(\Delta) = \pm 0,05$ рХ или $\sigma(\Delta) = \pm 2,90$ мВ; двухвалентные ионы —1...19 ед. рХ; $\sigma(\Delta) = \pm 0,05$ ед. рХ или $\sigma(\Delta) = \pm 1,45$ мВ; разрешающая способность 0,01 рХ и 1 мВ. Габариты преобразователя 190×320×227 мм, масса 7,5 кг, штатива 200×270 мм, 1,135 кг
Иономер лабораторный, для измерения активности одно- и двухвалентных ионов, рН, Eh	И-130	Диапазон измерений для преобразователя —4...9,99 ед. рХ, $\sigma(\Delta) = \pm 0,02$ рХ, $\sigma(\Delta) = \pm 2$ мВ; разрешающая способность 0,01 рХ и 1 мВ. Габариты 264×236×96 мм, 4,8 кг
Иономер, для измерения концентрации ионов прямым методом и методом добавок	И-140	Пределы измерений —1...19,99 рХ, $\sigma(\Delta) = \pm 0,05$ рХ разрешающая способность (дискретность) 0,001 рХ и 0,1 мВ
рН-метр-милливольтметр	рН-150	Пределы измерений рН 0...19,99 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,03$ ед. рН; э. д. с. 0... ± 1999 мВ, $\sigma(\Delta) = \pm 3$ мВ; $T = 0...100^\circ\text{C}$, $\sigma(\Delta) = \pm 2^\circ\text{C}$. Преобразователь: габариты 215×165×65 мм, масса, 1,6 кг

Приборы для полярографии и амперометрического титрования

Полярограф универсальный	ПУ-1	<p>Диапазон начального поляризующего напряжения $0 \dots \pm 4$ В, $\sigma(\Delta) = \pm(10+0,01)$ мВ (для установки начального напряжения); диапазон амплитуд напряжения развертки $0 \dots \pm 3$ В, $\sigma(\Delta) = \pm 10\%$ при скорости развертки свыше 5 мВ/с, $\sigma(\Delta) = \pm 15\%$ при скорости развертки 5 мВ/с и ниже. Габариты измерительного блока полярографа $490 \times 400 \times 215$ мм, масса 20 кг; датчика ДП-2 $180 \times 275 \times 952$ мм, 15 кг</p> <p>Максимальная чувствительность $5 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; $U_{\text{пол}} = +3 \dots -3$ В. $U_{\text{разв}} = -1 \dots 500$ мВ/с; амплитуда перемен напряжения 1—50 мВ; $U = 220$ мВ; $N = 260$ Вт</p> <p>Время накопления ступенчато регулируется в пределах 1—99 мин; потенциал накопления регулируется в пределах —1,6...1,4 В</p>
Полярограф	ПУ-2	<p>Диапазон определяемых концентраций тяжелых металлов (по свинцу) при времени накопления до 200 с $2 \dots 1000$ мкг/дм³, $\sigma(\Delta) = \pm 2/(2 \pm 0,1)$ с). мкг/дм³</p> <p>Габариты $360 \times 550 \times 560$, масса не более 20 кг</p>
Инверсионно-вольт-амперометрический анализатор	ИВА-1М	<p>Диапазон концентраций (по Cd) $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм³, в режиме с предварительным накоплением не более $1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; чувствительность: при постоянно-токовой полярографии не ниже 800 мВ/мкА, при переменнотокковой полярографии не ниже 150 мВ/нА; пределы установки начального $U_{\text{пол}} \pm 3$ мВ; пределы изменения амплитуды $U_{\text{разв}}$ (линейно-изменяющееся напряжение) ± 2 В.</p> <p>Габариты базового блока $490 \times 400 \times 215$ мм, масса 20 кг, датчика ДП-3 $180 \times 275 \times 960$ мм, 15 кг</p>
Хронопотенциометр специализированный	ХС-2	<p>Диапазон регулирования потенциалов —5...+5 В, $\sigma(\Delta) = \pm 2$ мВ; диапазон времени электролиза (накопления) в автоматическом режиме 1—1×10⁻⁷ с, $\sigma(\Delta) = \pm 1\%$.</p> <p>Габариты установки измерительной $490 \times 510 \times 170$ мм, электропривода $300 \times 360 \times 550$ мм, регулятора скорости $300 \times 340 \times 150$ мм, масса комплекта 90 кг</p>
Полярограф лабораторный специализированный, для определения тяжелых металлов вольтамперометрическим методом	ПЛС-1	<p>Состоит из семи блоков настольного исполнения: регулятора, блока контроля, программатора, ячейки, частотомера, ультрагермостата и осциллографа. Пределы измерений концентрации ионов Рb $0,01 \dots 1,0$ мг/дм³.</p>
Хронопотенциометр базовый, для электрохимических исследований и анализа в режимах заданного потенциала и тока, для определения концентрации тяжелых токсичных металлов	МБХ	
Полярограф усовершенствованный (хронопотенциометр) для контроля	ПС-1	

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
качества природных вод, содержащих ионы тяжелых металлов и органические примеси		$U_{\text{под}} = \pm 2 \text{ В}$; время накопления 110—5000 с; ток 0,1—100 мкА; $U = 220 \pm 22 \text{ В}$; $N = 600 \text{ Вт}$. Габариты ячейки 320×320×620 мм, электронного блока 485×430×210 мм
Комплексный поверхностных вод, для измерения показателей состояния поверхностных вод	КАП-105	Специальные анализаторы Пределы измерений: 4...10 рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рН; Eh —70)...0 и 0...700 мВ; 0...3,0 ед. рNa, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рNa при рН—рNa ≥ 3 ; 0...3,5 ед. рCl; $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рCl. Концентрация растворенного C_2 0...15 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 1$ мг/дм ³ ; $\times 0...1 \cdot 10^{-3}$ См/см, $\sigma(\Delta) = \pm 0,00004$ См/см; мутность 0—250 мг/дм ³ (по суспензии каолина); T 0...40 °С, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ °С; глубина погружения 0...15 м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ м
Переносной многопараметрический поверхностных вод, для оперативного контроля по девяти показателям состояния поверхностных вод (с встроенной микроЭВМ с запоминанием информации до 3-х суток, с автоматической калировкой)	АКВ-106	Пределы измерений: глубина погружения 0...15 м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ м; T 0...40 °С, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2$ °С; 4...10 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ ед. рН; Eh 700...0 В, 0...70 мВ, $\sigma(\Delta) = \pm 5$ мВ; мутность 0—50 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 1$ мг/дм ³ , 0...250 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 10$ мг/дм ³ , $\times 10^{-1} \dots 10^{-3}$ См/см, $\sigma(\Delta) = \pm 10\%$, $\times 10^{-3} \dots 10^{-5}$ См/см, $\sigma(\Delta) = \pm 10\%$; растворенный O_2 0—15 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ мг/дм ³ ; 0,3 ед. рNa, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рNa; 0—3 ед. рCl, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рCl
Переносной, для оперативного контроля поверхностных вод	АВ-105 КПВ-102	Пределы измерений: 0...12 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2$ ед. рН; O_2 0...25 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ мг/дм ³ при 10 мг/дм ³ ; T 0...40 °С, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ °С. Габариты 76×236 мм, масса 3,0 кг Пределы измерений: $\times 100 \cdot 10^{-1} \dots 1$, 1...100·10 ⁻³ , 100·10 ⁻³ ...100×10 ⁻⁴ См/см, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2$ См/см, H 0...10 м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ м; T 2...40 °С, $\sigma(\Delta) = \pm 0,5$ °С. Габариты 76×236 мм, масса 3,65 кг

<p>Органического углерода, для определения содержания органического углерода методом быстрого сжигания</p>	У-101	<p>Пределы измерений по С 0...100 мг/дм³, $\sigma(\Delta) = \pm 6\%$; расход газа 400 см³/мин. Масса блока управления 16,5 кг, блока подготовки пробы 14,9 кг, блока измерительного 74,8 кг</p>
<p>Переносной растворенного кислорода</p>	"Оксимет-1"	<p>Пределы измерений 0...15, 0—30 мг/дм³; $\sigma(\Delta) = \pm 4,0\%$</p>
<p>Люминесцентные, серин "Люмам", для исследования объектов в свете их видимой люминесценции, возбуждаемой зелено-сине-фиолетовым участком спектра, а также ультрафиолетовыми лучами с длиной волны более 360 нм. Позволяют наблюдать и фотографировать изображение объекта при освещении сверху, через конденсор микроскопа</p>	<p>"Люмам-И1", "Люмам-И2", "Люмам-И3",</p>	<p>Микроскопы Спектральная область: возбуждения люминесценции 360...550 нм, исследуемой люминесценции 400...700 нм; увеличение: при наблюдении от 50[×] до 1125[×], при фотографировании "Люмам-И1", "Люмам-И2" от 17[×] до 450[×], "Люмам-И3" от 17[×] до 540[×]. Габариты "Люмам-И1" 900×600×580 мм, масса 36 кг, "Люмам-И2" и "Люмам-И3" 900×600×800 мм и 40 кг</p>
<p>Люминесцентный, с автоматизацией измерений за счет использования фотометрического устройства с цифровым отсчетом; для изучения биологических и других объектов в свете видимой люминесценции</p>	"Люмам-И5"	<p>Спектральный диапазон: возбуждения люминесценции 360...550 нм; исследования люминесценции —400...700 нм; наименьший диаметр фотометрического участка 0,6 мкм; увеличение: при наблюдении 1...1250[×], при фотографировании —20[×]...800[×]</p>

Наименование, назначение прибора	Тип	Технические данные
Люминесцентный микроскоп-фотометр с автоматизированной системой обработки результатов наблюдения и фотографирования изображения и оценки интенсивности свечения люминесценции микробиологических, ги-стологических и других объектов	„Люмам-И-6/1“	Спектральный диапазон: возбуждения люминесценции 360...550 нм, исследуемой люминесценции 400...700 нм; минимальный размер фотометрируемого участка объекта 0,5 мкм
Обеспечивает определение непосредственно у объекта до 30 показателей: цветность, прозрачность, рН, Ен, Т, концентрация растворенного кислорода, мутность, χ , ХПК, NO_2^- , NO_3^- , Cl, F, NH_3 , Na, PO_4^- , HCO_3^- , CO_2^{2-} , Si, БПК, продукции фито- и бактериопланктона и другие биологические задачи	Передвижные гидрохимические лаборатории ПГХЛ-2	Монтируется на базе автобуса ПАЗ-3201, состоит из двух отсеков: рабочего и отсека для отдыха. Габариты ПГХЛ 8300×3600×2600 мм. Оснащена фотоколориметрами КФК-2, ФК-12), инометром И-120, анализатором КАП-105 (2 шт.), микроскопами „Биолат Д-12“, бинокулярном МБС-9. Обеспечивает не менее 10 000 анализов в год. Погрешности определения каждого ингредиента или показателя находятся в пределах погрешности метода $\sigma(\Delta) = \pm 2 \dots 25\%$
Многоканальный, для автоматического измерения, первичной обработки, хранения и регистрации информации о фи-	АМА-201М	Автоматические анализаторы Пределы измерения: Т 0...40°C, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2^\circ\text{C}$; 4...10 ед. рН, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рН; Ен -50...+700 мВ, $\sigma(\Delta) = \pm 10$ мВ; χ 1·10 ⁻³ ...1 См/см, $\sigma(\Delta) = \pm 2,5\%$; O ₂ 0...20 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 1$ мг/дм ³ ; Н 0...3 м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,03$ м, 0...6 м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,06$ м, $\sigma(\Delta) = \pm 0,12$ м; мутность 0...50 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 5$ мг/дм ³ , 0...250 мг/дм ³ , $\sigma(\Delta) = \pm 25$ мг/дм ³ ,

зико-химических показателях загрязнения поверхностных вод (контролирует до 17 ингредиентов)

$0 \dots 1000 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$, $\sigma(\Delta) = \pm 100 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$; $1,0 \dots 3,5$ ед. рСl, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рСl;
 $1 \dots 4,0$ ед. рNO₂⁻, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рNO₂⁻; $1 \dots 5,0$ ед. рF, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рF; $1,0 \dots 4,0$ ед. рNa, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1$ ед. рNa; $\text{Cu}^{2+} \pm 0 \dots 0,1 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$,
 $\sigma(\Delta) = \pm 0,02 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$; $\text{Fe}^{2+} \pm 0 \dots 1,0 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$; Cr^{6+}
 $0 \dots 1,0 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$, $\sigma(\Delta) = \pm 0,2 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$; $\text{PO}_4^{3-} \pm 0 \dots 2,0 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$;
NO₂⁻ $0 \dots 0,5 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$, $\sigma(\Delta) = \pm 0,1 \frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$; τ в УФ-области $0 \dots 100\%$,
 $\sigma(\Delta) = \pm 5\%$.

Обеспечено хранение обработанной информации. Арбитражные пробы, отобранные АМА-201М при обнаружении превышений ПДК или ПДЗ, хранятся в пробоотборном устройстве в течение 2—15 сут. при $4 \pm 2^\circ\text{C}$ до приезда обслуживающего персонала.

Примечание. Принятые обозначения: ν — волновое число; λ — рабочая область спектра; τ — коэффициент пропускания; D — оптическая плотность; $\sigma(\Delta)$ — допустимая погрешность; $\Phi_{\text{об}}$ — фокусное расстояние объектива камеры; LD — обрательная линейная дисперсия; U — напряжение питания; $U_{\text{пол}}$ — поляризуемое напряжение; $U_{\text{разв}}$ — напряжение развертки; N — потребляемая мощность; CO — относительное отклонение; V — объем пробы; $t_{\text{ан}}$ — время анализа; T — температура; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения; c — концентрация; $\%$ — электрическая проводимость; H — уровень воды; детекторы: ДИП — ионизационно-пламенный, ДТИ — термометрический, ДПР — постоянной скорости рокомбинанции, ДПП — теплопроводности, ДП — плотности ПЧ — порог чувствительности.

Сведения о лабораторных весах

Весы, ГОСТ, ГУ	Тип	Наибольшая предельная нагрузка, г	Диапазон измерений по шкале, г	Цена деления шкалы, мг	Время успокоения маятника или квадранта, с	Погрешность измерения $\pm \sigma (\Delta)$, мг	Габариты, мм	Потребляемая мощность, Вт	Масса, кг
Технические квадратные (обе модификации двухризенные, с верхним расположением чашки. Напряжение 127/220В, потребляемая мощность 8 и 9 Вт соответственно)	ВЛТК-20 г	20	0—10	10	10	10	274×190×240		5
	ВЛТК-2 кг	2000	0—1000	1000	10	500	315×200×370		12
Квадратные 4-го класса с выборкой тары: ГОСТ 19491—74 ТУ 25-06-1290—75 ТУ 25-06-1101—76 ТУ 25-06-1116—76 ТУ 25-06-1317—76	ВЛКТ-100 г/2	100	0—10	100	10	—	370×210×320		9
	ВЛКТ-160 г	160	0—10	100	100	—	370×210×320		9
	ВЛКТ-500 г	500	0—100	500	100	—	370×210×320		10
	ВЛКТ-2 кг	2000	0—500	1000	200	—	370×210×320		12
	ВЛКТ-5 кг	5000	0—1000	1000	—	—	—		—
Технические 1-го класса равноплечие: ТУ 25-06-385—75 ТУ 25-06-1289—75	ВЛТ-1 кг-1	1000	—	10	5	—	500×390×540		20
	ВЛТ-10 кг-1 (ВЛР-10 кг-1)	10 ⁴	—	50	50	—	840×525×842		45
Технические, ТУ 64-1-1065—73	ВА-4	100	50—1000	—	—	50	490×170×455		3,4

Лабораторные весы общего назначения (технические)

Весы, ГОСТ, ТУ	Тип	Наибольшая предельная нагрузка, г	Диапазон измерений по шкале, г	Цена деления шкалы, мг	Время успокоения коромысла или квадранта, с	Погрешность измерения $\pm \sigma (A)$, мг	Габариты, мм	Потребляемая мощность, Вт	Масса, кг
Ультрамикровесы с равноплечими кварцевыми коромыслами и нулевым методом взвешивания:	ВЛУ-1 мг	1	0—0,05 (основное коромысло)	$5 \cdot 10^{-4}$	90	—	360×470×370	15	25
		5	0—0,5 (вспомогательное коромысло)	$5 \cdot 10^{-4}$					
с одним коромыслом	ВЛУ-5 мг	5	0—0,5	$5 \cdot 10^{-5}$	90	—	380×370×400	9	15
Крутильные микроаналитические	МВ-1 мг	0,001 0,005	—	0,002	—	—	—	—	—
	ВТ-20	0,02	0,03	0,05	—	0,1	—	—	—
Торсионные для быстрого взвешивания малых масс, ТУ 64-1-930-77Е	ВТ-200	0,2	0,1	0,2	—	0,4	—	—	—
	ВТ-500	0,5	1,0	1	—	1,0	—	—	—
	ВТ-1000	1,0	2,0	1	—	2,0	—	—	—

Таблица 2.5

Сведения об образцовых (метрологических) весах

Весы, ГОСТ ТУ	Тип	Наибольшая предельная нагрузка, г	Цена деления шкалы, мг	Вариация показаний, мг	Потребляемая мощность, Вт	Габариты, мм	Масса, кг
Лабораторные с равноплечим коромыслом повышенной точности 1-го разряда, ГОСТ 5.526-70, ТУ 25-06-636-76	ВЛО-2 г-16	2	0,005 (лиμβ)	—	10	520×330×385	15
	ВЛО-200 г-1а	200	0,06	0,06	8	385×325×80×10	10
	ВЛО-1 кг-1а	1000	0,16	0,16	8	528×332×524	30
	ВЛО-5 кг-1	5000	1	1	8	800×540×720	85
Лабораторные 2-разряда	ВЛО-20 г-2М	28	0,2	0,2	—	430×410×425	18
	ВЛО-200 г-2М	200	1	1	—	420×420×470	14

Таблица 2.6

Сведения о лабораторных весах специального назначения

Весы, ГОСТ, ТУ	Тип	Технические данные
Аналитические, с универсальной приставкой для автоматической регистрации изменения массы	ВЛА-VII-200	$P \leq 200$ г; $D = 0 \dots 10$, $0 \dots 100$ и $0 \dots 1000$ мг; $Ci = 0,1, 1,0$ и 10 мг; $BII = 0,15, 1$ и 10 мг; механическое наложение гири до 1 г; $\tau = 15$ с; 25 Вт; $I_{\text{вес}} = 380 \times 320 \times 405$ мм; $I_{\text{пульс}} = 290 \times 235 \times 245$ мм; 25 кг
	ЭМ-1-3М, ЭМ-5-3М	Тип ЭМ-1-3М ЭМ-5-3М P^* г 1 5 D^{**} мг 0,1-50 0,5-5 Ci^{**} мкг 1-500 5-50 Наибольшее регистрируемое изменение массы, мг 1 5
Электронные одночашечные микровесы с непрерывной регистрацией изменения массы образца с помощью самопишущего потенциометра, ТУ 25-06-1306-75		Для обеих моделей $U = 220$ В; $N = 250$ В; $I_{\text{фаз, латч}} = 330 \times 225 \times 200$ мм; $I_{\text{пульс}} = 690 \times 550 \times 850$ мм; 80 кг

Примечание: P — наибольшая предельная нагрузка, D — диапазон измерений по шкале, Ci — цена деления шкалы, τ — время ускорения коромысла или квандранта, U — напряжение (питание от сети через трансформатор), S — потребляемая мощность, I — габариты и масса весов.

* Вместе с тиглем.

** По шкале микротерметра.

ний основных показателей состава воды (с учетом точностных характеристик МВИ), заданы стандартами на предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ воды водоемов и водотоков, стандартами общих требований к методикам определения загрязняющих веществ в природных водах и очищенных сточных водах и должны быть приведены в техническом задании на разработку (пересмотр) МВИ.

Показатели точности измерений, выполняемых по МВИ, устанавливаются в соответствии с приложением к главе 2 [3].

2.4. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Сведения о приборах и лабораторных весах, в том числе об образцовых (метрологических) весах и весах специального назначения, приведены в табл. 2.3—2.6.

2.5. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

Все виды работ в химической лаборатории должны производиться в соответствии с утвержденными в установленном порядке наставлениями, руководствами, инструкциями и методическими указаниями по производству работ при строгом соблюдении государственных стандартов по безопасности труда и других действующих правил, норм и инструкций по технике безопасности.

В соответствии с «Основными законодательства Союза СССР и союзных республик о труде» руководители всех организаций и учреждений обязаны:

- своевременно до начала поручаемой работы знакомить рабочих и служащих с установленным заданием;
- обеспечивать здоровье и безопасные условия труда;
- обеспечивать исправное состояние производственного оборудования;
- обеспечивать запасы материалов, необходимых для работы;
- постоянно контролировать соблюдение работниками всех требований правил и инструкций по технике безопасности, производственной санитарии и гигиены труда, пожарной безопасности.

Общая организация работы по технике безопасности в химических лабораториях возлагается на заведующего лабораторией, ответственного за технику безопасности в лаборатории, а по отдельным участкам — на их руководителей и ответственных исполнителей по указанию заведующего лабораторией.

К работе в химической лаборатории могут быть допущены лица не моложе 18 лет, прошедшие предварительный медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний для выполнения химических работ. Все работники лаборатории должны периодически

проходить медицинские осмотры в порядке, установленном Минздравом СССР (приказ министра здравоохранения СССР № 400 от 30 мая 1969 г.).

Все работники лабораторий должны быть ознакомлены с инструкциями и обучены безопасным методам работы. Инструктируемый должен хорошо знать:

- свойства имеющихся в лаборатории химических реактивов (продуктов), продуктов реакций, а также веществ, поступающих в лабораторию для анализа, их токсичность, огнеопасность и взрывоопасность;

- опасности при проведении работ в лаборатории и способы их предупреждения;

- профессиональную вредность данной работы и методы борьбы с ней;

- меры первой помощи (доврачебной) при отравлениях, ожогах, поражениях электрическим током и других несчастных случаях;

- инструкции по противопожарным мерам и правила пользования пожарным инвентарем.

Все помещения химических лабораторий должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей необходимый обмен воздуха. Эффективность приточно-вытяжной вентиляции должна соответствовать требованиям санитарных норм и правил (СН 245—71). Фактические концентрации ядовитых газов, паров и пыли в воздухе не должны превышать предельно допустимые концентрации (ГОСТ 12.1.005—76).

Приточно-вытяжная вентиляция во всех помещениях химических лабораторий должна выключаться только после окончания рабочего дня. Работать при неисправной или невключенной вентиляции запрещается.

Перед началом работы каждый работник лаборатории должен принять следующие меры предосторожности:

- освободить рабочее место от всех ненужных предметов;

- подробно ознакомиться со свойствами веществ, с которыми нужно проводить работы;

- принять меры к защите от токсического воздействия вредных веществ: лично проверить состояние оборудования и аппаратуры, на которых придется работать (чистота, герметичность приборов, готовность к работе вентиляции), обеспечить себя вполне пригодными респираторами, перчатками, очками и т. п.;

- приготовить в нужных количествах реактивы, посуду и т. п.;

- при работе с неизвестными новыми веществами совместно с заведующим лабораторией (ответственным руководителем работ) обсудить и наметить порядок выполнения работ, применять минимальные количества вещества, опыты проводить под наблюдением руководителя с обязательным использованием защитных приспособлений.

После окончания работы в лаборатории все исполнители обязаны:

— произвести слив органических веществ в спецтару и по мере накопления транспортировать их с целью уничтожения в места, согласованные с органами Минздрава СССР в соответствии с «Санитарными правилами по хранению, транспортировке и применению ядохимикатов в сельском хозяйстве» (приказ № 531 от 10 июля 1965 г.);

— произвести тщательное обезвреживание посуды после ядовитых веществ и передать ее в общую мойку;

— убрать свое рабочее место, навести порядок и чистоту, сдать ненужные реактивы, убрать посуду;

— внимательно осмотреть свою одежду и проверить, нет ли на ней капель ядовитых веществ, обезвредить и убрать эти вещества.

Контроль и ответственность за безусловное выполнение этих требований возлагается на заведующего лабораторией (руководителя работ).

Каждый сотрудник лаборатории (дежурный), уходящий из лаборатории последним, обязан проверить, закрыты ли краны на газопроводе в комнате и коридоре, выключить электропитание, перекрыть краны водоснабжения и сделать запись в журнал дежурного, ответственного за противопожарную безопасность.

Основные правила по технике безопасности при работе со специфическими классами химических соединений (металлоорганические и перекисные соединения, едкие (кислоты и щелочи), токсичные химические и сильнодействующие ядовитые вещества, растворители, летучие и ядовитые вещества, огнеопасные и легковоспламеняющиеся жидкости, щелочные металлы и их гидроксиды, взрывоопасные вещества, металлическая ртуть), а также на приборах и установках, оборудованных сжатыми и жидкими газами (пламенный фотометр, хроматограф и др.), на спектральных установках и приборах (спектроскопы, спектрографы, спектрофотометры, электроколориметры и др.), автоклавах изложены в «Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета» [5].

ГЛАВА 3

МЕТОДЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

3.1. МЕТОДОЛОГИЯ ОПЕРАТИВНОГО МОНИТОРИНГА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

К числу наиболее актуальных проблем охраны окружающей среды от загрязнения относится создание методологии и разработка новых методов и комплекса технических средств для оперативного автоматизированного контроля и управления качеством поверхностных вод суши. Это новое и весьма сложное научное направление в гидрохимии. Оно основывается на современных достижениях аналитической химии, микропроцессорной измерительной техники, теории управления и математического моделирования природных процессов с применением ЭВМ. Система оперативного контроля и управления качеством вод должна решать следующие основные задачи: экспрессная оценка состояния водного объекта, определение тенденции и своевременное выявление начала развития опасного уровня загрязнения, незамедлительная передача информации водопользователям и водопотребителям, контролирующим органам, оперативное прогнозирование ожидаемых изменений в качестве воды и, наконец, выдача рекомендаций для советских и партийных органов по проведению экстренных управляющих действий для приостановления дальнейшего загрязнения водного объекта.

Регулирование химического состава поверхностных вод суши как конечный результат разумного взаимодействия человека с водными ресурсами в условиях интенсивного развития промышленности и сельскохозяйственного производства может быть осуществлено при условии функционирования сложной системы, состоящей из двух взаимосвязанных подсистем оперативного контроля и управления качеством воды водных ресурсов. Схематично эта система может быть представлена в виде

контроль \longleftrightarrow управление.

В каждой подсистеме должны решаться следующие задачи: оперативное получение информации, анализ информации и разработка прогноза, принятие решения.

Взаимосвязь между контролем и управлением качества воды водных ресурсов обусловлена тем, что управление основывается на той информации, которую получают в процессе контроля. Но,

с другой стороны, программа контроля должна быть гибкой и учитывать возможные просьбы основных водопользователей и водопотребителей, управляющих органов, которым может потребоваться изменение программы наблюдений за качеством поверхностных вод для оптимизации задач управления водными ресурсами, и как результат должна позволять снижать ущерб от загрязнения.

В настоящей главе будет рассмотрен лишь один элемент системы оперативного контроля и управления, входящий в подсистему «контроль» — оперативная автоматизированная система контроля и прогнозирования уровня загрязненности поверхностных вод суши типа АНКЭС-ВГ.

Мировой и отечественный опыт ученых, конструкторов и практических специалистов, занятых решением проблемы повышения оперативности контроля и эффективности защиты окружающей среды от загрязнения, показывает, что традиционными методами, средствами и существующей технологией, основанной на редком отборе проб воды из водных объектов с большими затратами труда и времени на анализ, выполнить вышепоставленные задачи невозможно даже на удовлетворительном уровне. Для решения новых задач подразделениями Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды (ОГСНК) Госкомгидромета СССР Государственный комитет СССР по науке и технике в 1971—1984 гг. поручил специалистам Гидрохимического института (ГХИ), ЦКБгидрометприборостроения, Казанскому НПО, «Нефтепромавтоматика», НПО «Аналитприбор» и других организаций нашей страны выполнить огромный объем научно-методических, конструкторских разработок и экспериментальных исследований на водных объектах страны. На их базе ГХИ разработана общая методология оперативного мониторинга поверхностных вод. Ее основой являются:

— перечень задач оперативного мониторинга; получение гидрохимической информации и оценка уровня загрязненности водных объектов в данный момент; краткосрочное прогнозирование ожидаемых изменений качества их воды; своевременное обнаружение опасных и особо опасных уровней загрязнения; экстренное оповещение основных водопользователей и водопотребителей о наличии опасной ситуации; выдача соответствующих рекомендаций органам управления, советским и партийным органам на проведение мер по снижению уровня загрязнения водных объектов и соответственно ущерба экономике региона; управление режимом работы всех подразделений таких систем;

— методические и метрологические основы автоматизации процессов анализа воды на водном объекте, в стационарной гидрохимической лаборатории, сбора и обработки больших объемов гидрохимической и других видов информации — гидрологической, метеорологической, о сточных водах (крайне необходимой для решения задач краткосрочного прогноза);

— методические основы построения структуры, проектирова-

ния и внедрения автоматизированных систем оперативного контроля загрязненности поверхностных вод в рамках сети ОГСНК и рационального распределения задач функционирования между ее основными подразделениями;

— методические основы пространственного размещения сети пунктов на водных объектах, выбора ингредиентов, подлежащих оперативному контролю автоматическими станциями, передвижными и стационарными гидрохимическими, гидробиологическими лабораториями;

— методические основы создания нового комплекса технических средств для автоматизации процессов анализа воды для всех звеньев системы;

— математическое, программное, организационное и правовое обеспечение автоматизированного контроля поверхностных вод.

Ниже обобщены те из вышеперечисленных проблем, которые были опубликованы в последние 5 лет в различной научной литературе и технической документации при создании систем типа АНКЭС-ВГ и в данный момент представляют наибольший интерес для специалистов, работающих в области комплексной автоматизации процессов оперативного наблюдения, контроля загрязненности водных объектов и управления качеством поверхностных вод.

3.2. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ПРИ ОПЕРАТИВНОМ КОНТРОЛЕ

Для удовлетворительного решения задач оперативного наблюдения, контроля и оценки уровня загрязненности водных объектов в масштабах страны для всей сети ОГСНК требуется экспрессное выполнение определений большого перечня нормируемых ПДК загрязняющих веществ (около 200 наименований, относящихся к первому и второму классам опасности).

Количество определяемых ингредиентов в конкретных пунктах (створах) контроля может колебаться от одного десятка до сотни, и наблюдение за ними необходимо вести с большой повторяемостью в течение суток, месяца, года в зависимости от категории пункта контроля, частоты появления опасных и особо опасных уровней загрязнения и ущерба, который может быть нанесен ими экономике конкретного региона [10, 11]. Ввиду многочисленности в нашей стране водных объектов (несколько сотен тысяч крупных и средних) и огромного количества мощных потенциальных источников загрязнения (более 80 тыс.) решение задач, возложенных на оперативный мониторинг поверхностных вод, будет по экономическим соображениям нецелесообразно. Если это делать обычными лабораторными методами и существующими техническими средствами, потребуется увеличение штата высококвалифицированных специалистов в системе ОГСНК Госкомгидромета СССР не менее

чем в 6—8 раз [1, 4, 14]. Получение же оперативной и достоверной информации об изменениях химического состава воды, решение задач оценки и краткосрочного прогнозирования в районах с напряженными режимами водопользования и водопотребления будет вообще практически невозможно осуществить на основе старой методологии и технологии контроля без автоматизации процессов отбора проб, их анализа (обработки результатов), использования математических моделей и электронной обработки всей гидрохи-

Таблица 3.1

Характерные показатели качества воды, которые могут быть рекомендованы для автоматизированных определений

Характерные показатели	Измеряемые ингредиенты и свойства воды
Минеральные вещества	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-
Органические вещества	Общий органический углерод, БПК, растворенный кислород, ССЕ
Показатели евтрофикации	Первичная продукция и деструкция или хлорофилл; растворенный кислород; NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , $\text{N}_{\text{общ}}$, PO_4^{3-} , $\text{P}_{\text{общ}}$
Показатели токсичности	Специфические биологические тесты (водные организмы, ферментативные реакции)
Специфические загрязняющие вещества	Тяжелые металлы (Hg, Pb, Cd и др.), пестициды, нефтепродукты, фенолы, СПАВ, CN^-
Общие показатели	Температура, pH, электрическая проводимость, окислительно-восстановительный потенциал, взвешенные вещества

Таблица 3.2

Показатели качества поверхностных вод, которые на данном этапе можно определить дистанционным методом контроля

Характерные показатели	Измеряемые ингредиенты и свойства воды
Органические вещества	Сумма органических веществ
Показатели евтрофикации	Хлорофилл, сумма микроводорослей, NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NH_4^+
Специфические загрязняющие вещества	Нефтепродукты (пленка)
Общие показатели	Температура, электрическая проводимость, взвешенные вещества

мической, гидробиологической и гидрологической информации о поверхностных и сточных водах данного региона.

Комплексная автоматизация всех процессов контроля, сбора и обработки информации призвана существенно поднять на качественно новый уровень возможности сетевых подразделений ОГСНК и позволит им решать в перспективе практически все вышеперечисленные задачи оперативного мониторинга. На данном этапе современные методические и приборные возможности автоматизированного и дистанционного контроля качества воды пока что ограничены, особенно в части определения широкого перечня нормируемых ПДК загрязняющих веществ (табл. 3.1, 3.2). Необходимо отметить, что существующая на сети ОГСНК технология контроля не обеспечивает определения в воде и половины нормируемых ПДК веществ.

Наиболее подробно вопросы методического обеспечения, целесообразности определения тех или иных ингредиентов, нормируемых ПДК, их приоритетность и частота измерения в условиях автоматизированного и дистанционного контроля качества поверхностных вод рассмотрены в работах [4, 5, 18]. Рекомендации, которые сделаны в вышеуказанных работах, сводятся к следующему: ограничить перечень ингредиентов, подлежащих оперативному контролю автоматическими станциями и передвижными гидрохимическими, гидробиологическими лабораториями; повысить частоту наблюдений и отбора для анализа проб всеми звеньями системы оперативного мониторинга по сравнению с существующими программами в пунктах I—III категорий в несколько раз (до 4—12 раз в сутки в пунктах I категории и некоторых пунктах II категории, до 3—4 раз в наиболее важных пунктах III категории).

Приобретенный отечественный и зарубежный научный и практический опыт показывает, что, контролируя оперативно содержание минеральных и органических веществ, показатели, характеризующие степень евтрофикации, специфические загрязняющие вещества, определяя токсичность воды, а также физические свойства воды, можно достаточно полно и объективно делать оценку качества поверхностных вод по шести группам показателей, количество которых в каждой группе не превышает 7—8 (всего их не более 40—45 наименований, см. табл. 3.1) [18, 19]. Большинство из этого перечня показателей можно определять передвижными гидрохимическими лабораториями, автоматизированными приборами и автоматическими станциями и таким образом оперативно осуществлять контроль уровня загрязненности водных объектов сточными водами предприятий основных отраслей страны и успешно применять получаемую информацию в водоохранных целях.

Методические основы автоматизации анализа поверхностных вод предусматривают в первую очередь комплексное решение вопросов контроля, которые должны обеспечить технические средства измерения и приборы для автоматизации анализа в условиях стационарных и передвижных лабораторий на основе фотоколо-

риметрических методов. Эти приборы дают возможность определять около 30 показателей природных вод, включая загрязняющие вещества.

С помощью лабораторных автоанализаторов и автоматических станций типа АМА-201М можно определять главные ионы, минеральные формы азота, силикаты, общий азот и фосфор, относительно высокие концентрации тяжелых металлов, фенолы, фториды, цианиды, ХПК и ряд других ингредиентов (табл. 3.2, 3.3) [2, 7, 12, 18, 19]. Правда, чувствительность ряда существующих фотометрических методик для автоматических средств позволяет проводить измерения концентраций многих вышеперечисленных ингредиентов только в загрязненных поверхностных водах.

Из других методов спектрометрии, поддающихся автоматизации в условиях стационарной лаборатории, необходимо указать на определение тяжелых металлов методами атомной абсорбции. При этом весьма быстрым и сравнительно простым является применение беспламенной абсорбции (метод «холодного пара») для определения ртути, мышьяка, селена. Однако использование этого метода требует применения сложной и дорогой аппаратуры, чистых газов, а также высокой квалификации специалистов.

Довольно широкое распространение при автоматизации анализа воды в последние 5 лет получили полярографические методы, особенно варианты полярографии — инверсионная вольтамперометрия и хронопотенциометрия. С их помощью довольно просто можно автоматизировать определение большого числа металлов и формы их нахождения (см. табл. 3.3), растворенных в воде газов (O_2) и органических веществ (СПАВ, фенолы и др.) на базе приборов ИВА-1, МБХ, ПУ-1, ХС [14, 19].

В настоящий момент исключительно важной задачей является оперативное определение загрязнения природных вод органическими веществами антропогенного происхождения. Уже существует ряд автоматизированных методов определения общих показателей органического загрязнения воды (общий органический углерод, азот, фосфор, ХПК, БПК), но они применимы в условиях стационарной лаборатории (за исключением переносного анализатора типа ТОС производства ВНР для определения растворенного органического углерода).

Для экспрессного определения суммы и классов органических веществ непосредственно в водной фазе (особенно автоматическими станциями) эти методы пока мало пригодны. Для этих целей может быть использовано измерение светопоглощения в ИК- и УФ-области, а также флуоресцентные методы.

Проведенные ГХИ в 1973—1982 гг. исследования показали, что светопоглощение в УФ-области может иметь устойчивую и хорошую корреляционную связь непосредственно с содержанием общего растворенного органического углерода. При этом отклонение от результатов определения с использованием фотохимического окисления для исследованных образцов не превышает 25—35 % [13, 20]. Производительность УФ-спектрофотометрического метода

Таблица 3.3

Методы, используемые для автоматизации анализа поверхностных вод

Метод	Измеряемые показатели
Электрохимические методы	
Потенциометрия (ионометрия)	pH, Eh, Cl ⁻ , F ⁻ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻ , S ²⁻ и др.
Кулонометрия (кулонометрическое титрование)	NH ₄ ⁺ , N _{общ.} , As, Se, Sb, U, Ce, органические соединения
Кондуктометрия (кондуктометрическое титрование)	Удельная электрическая проводимость воды, общая минерализация, отдельные ионы (SO ₄ ²⁻)
Полярография (хронопотенциометрия)	Cb, Pb, Cu, Sb, Bi, As и др., O ₂ (растворенный кислород, первичная продукция и деструкция, БПК); органические вещества (пестициды, фенолы)
Спектрометрия	
Фотоколориметрия	Главные ионы (Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻); биогенные вещества (NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻); тяжелые металлы (Cu, Cr(VI), Fe ³⁺ , Zn ²⁺ и др.), фенолы, ХПК
УФ-спектроскопия	Общий органический углерод
ИК-спектрофотометрия	Органические вещества (лигнин, нефтепродукты и др.)
Люминесценция (флюоресценция)	Органические вещества (гумусовые вещества, хлорофилы и продукты его распада, нефтепродукты), канцерогенные вещества (3, 4-бензпирен)
Атомная абсорбция	Тяжелые металлы (Cu, Zn, Ni, Co, Fe, Cd, Bi, Hg), щелочные и щелочноземельные металлы
Рентген-спектрометрия	As, Se, Te, Bi и др.
Хроматография	
Газожидкостная хроматография	Органические вещества (пестициды, углеводороды, органические кислоты, амины и др.)
Комбинированные	
Хроматомасс-спектрометрия	Органические вещества
Газовая (колоночная, тонкослойная) хроматография+УФ- (ИК-, люминесцентная) спектрометрия	Нефтепродукты
Фотохимическое (химическое) сожжение+ИК-спектрометрия (кулонометрия)	Общий органический углерод
Фотохимическое (химическое) сожжение+фотоколориметрия	Общий органический фосфор, общий органический азот

необычайно высока: на одно определение требуется не более 2—3 мин и самое главное — довольно простые технические средства. Для получения коэффициента корреляции между УФ-светопоглощением и концентрацией растворенного в воде органического вещества необходимо для каждого типа воды и водного объекта 1—2 раза в гидрологическую фазу уточнять их связь путем определения суммарного содержания растворенного органического углерода методом УФ-сожжения.

Для определения наиболее распространенных органических загрязняющих веществ — пестицидов, нефтепродуктов — в настоящее время применяют довольно большое число методов, однако определение этих веществ трудно автоматизировать [15—17].

Весьма чувствительными для определения фенолов являются полярографические и колориметрические, экстракционные методы, позволяющие автоматизировать процесс анализа с помощью автоматизаторов и определять фенол при концентрации, близкой к 1 мкг/дм^3 (например, с применением микродистилляции).

Особенно серьезно обстоит вопрос с автоматизированным определением нефтепродуктов. Из множества известных методов трудно выделить хотя бы один, который одновременно учитывал бы особенности состава нефтепродуктов, обладал бы относительно малой погрешностью, был бы достаточно простым и пригодным для автоматизации. Но самым сложным является то, что до настоящего момента еще не создан стандартный образец нефтепродуктов.

К числу используемых в настоящее время методов определения нефтепродуктов можно отнести методы газовой, колоночной (УФ-, ИК-спектрометрическое, люминесцентное окончание) хроматографии [16, 17]. Газовая хроматография поддается автоматизации и позволяет установить как количественный, так и качественный состав нефтепродуктов, учитывает летучие компоненты и содержание алифатических, нафтеновых и ароматических углеводородов. Метод пригоден при общей концентрации нефтепродуктов $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и более. В большей степени требованиям экспрессного определения нефтепродуктов в природных водах непосредственно на водном объекте отвечает метод экстракции и колоночной хроматографии с ИК- и УФ-спектрометрическим окончанием.

Основные направления, на которых целесообразно сосредоточить внимание исследователей при совершенствовании методического обеспечения для оперативного автоматизированного анализа химического состава воды, следующие:

— увеличение числа полностью автоматизированных определений и доведение методик до возможности создания на их основе простых по конструкции и надежных в эксплуатации новых измерительных блоков автоматических станций;

— повышение чувствительности определения ряда показателей (в первую очередь специфических веществ) и точности (погрешность не более 5—8%), расширения диапазона измеряемых концентраций до 50—100 ПДК;

— разработка принципиально новых методов автоматизированного и дистанционного анализа поверхностных вод на основе хромато-масс-спектрометрии, рентгено-люминесценции, лазерного излучения и других физикохимических методов анализа.

Говоря об успехах и перспективах развития автоматизированных и дистанционных измерений, нужно отдавать себе отчет в том, что они на сегодняшнем уровне их возможностей и в ближайшие 15 лет не смогут полностью заменить лабораторные методы анализа, но являются исключительно важным их дополнением, особенно в условиях непрерывного оперативного получения информации. Автоматические и дистанционные измерения не имеют конкуренции при наблюдении за состоянием воды в местах, трудно доступных исследованию, при необходимости изучения больших акваторий, на участках водотоков и водоемов, где часто наблюдаются случаи антропогенных воздействий и как результат резкие колебания химического состава и свойств воды. Поэтому получение оперативной и объективной информации о состоянии и уровне загрязнения воды другими способами невозможно.

3.3. АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В КРУПНЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Научный и практический опыт работы специалистов стран — членов СЭВ и других стран показал, что к решению проблемы автоматизации анализа воды необходимо подходить только комплексно. В противном случае вместо ожидаемого положительного эффекта от внедрения автоматизации будут получены негативные экономические последствия. Должны не только внедряться высокоэффективные и сложные автоматические средства, но и совершенствоваться организационная структура и технология получения информации во всех существующих сетевых подразделениях сети ОГСНК Госкомгидромета СССР. Особое внимание должно быть уделено совершенствованию технологии анализа воды в стационарных гидрохимических лабораториях (СГХЛ), которые в ближайшие 15—20 лет будут играть одну из важных ролей в автоматизированном наблюдении и контроле загрязнения поверхностных вод. В работах [2, 4, 14] авторами установлены структура и затраты труда, времени и денежных средств на выполнение задачи контроля состояния поверхностных вод. На первом плане находятся затраты времени на анализ воды СГХЛ, они составляют 60—70 % общих затрат, а на отбор и доставку проб воды на анализ приходится 20—30 %. Первую часть затрат можно существенно сократить только за счет правильной, комплексной организации и внедрения поточной технологии анализа воды в СГХЛ. Такой путь позволяет без увеличения трудовых и денежных ресурсов, в пределах выделенных основных лимитов повысить оперативность службы контроля в 2—4 раза за счет увеличения частоты отбора

проб, резкого сокращения времени на анализ и представления информации.

Комплексная автоматизация химического анализа воды в СГХЛ — один из важных, наиболее эффективных и относительно легко осуществимых методов. Рассмотрим это направление более подробно и покажем на примерах, как его можно реализовать в крупных гидрохимических лабораториях сети Госкомгидромета СССР.

В работах [2, 5, 6, 12, 14] показано, что эта задача должна решаться в комплексе с применением поточной технологии анализа воды в условиях крупных СГХЛ. Для достижения максимального эффекта в оперативности наблюдений и снижении затрат времени и денежных средств применяемые методы (методики), приборы, автоанализаторы и комплекс вспомогательных средств должны удовлетворять следующим требованиям:

- методы (методики) для оперативного наблюдения и контроля состояния воды обеспечивают простоту выполнения аналитических процедур при подготовке проб воды к анализу и не требуют специалистов высокой квалификации;

- методы (методики) обладают достаточной селективностью и чувствительностью (не хуже 0,5 ПДК) при определении конкретного ингредиента, они обеспечивают простоту получения техническим средством первичного сигнала, пропорционального концентрации определяемого ингредиента;

- технические средства, с помощью которых реализуются выбранные нами методы (методики), несложны, серийно выпускаются (или будут выпускаться) нашей промышленностью; на их основе можно реализовать поточную технологию анализа воды в СГХЛ;

- реализация поточной технологии анализа воды на основе выбранных методов (методик), комплекса приборов, автоанализаторов и вспомогательного оборудования обеспечивает оперативность выдачи гидрохимической информации и снижение затрат не менее чем в 3—4 раза.

Для окончательного принятия решения о целесообразности совершенствования существующей технологии анализа воды в конкретной лаборатории Центра наблюдений за загрязненностью природной среды (ЦНЗПС) Гидромета и внедрения комплексной автоматизации анализа поверхностных вод специалистами НИИ, КБ необходимо также ответить на следующие вопросы:

- правильно ли обоснован выбор программы наблюдения и перечень контролируемых показателей, методов и технических средств для конкретного створа, пункта, водного объекта в целом;

- позволяет ли существующая технология отбора, доставки и анализа проб воды, обработки данных оперативно получать необходимую гидрохимическую информацию конкретным сетевым подразделением для решения следующих задач: оперативной оценки уровня загрязненности, краткосрочного прогнозирования изменения состояния водных объектов и оповещения водопользовате-

лей и водопотребителей о крайне неблагоприятных ситуациях на водных объектах в строго заданные моменты времени;

— пригодны ли имеющиеся в наличии и серийно выпускаемые промышленностью приборы и аппаратура для реализации экспрессных (непосредственно у объекта) и поточных методов анализа (в СГХЛ);

— возможно ли оперативно и с минимальными затратами труда усовершенствовать выбранные методики, чтобы использовать недорогую и серийно выпускаемую измерительную аппаратуру;

— если выбрать нужную методику и серийную аппаратуру не удастся, то является ли экономически оправданным разработка новой методики для определения этого ингредиента, конструирование и изготовление новой модели прибора и внедрение на ее основе оперативных методов анализа.

Опыт показывает, что получение правильных ответов на вышепоставленные вопросы требует глубокой проработки и решения нескольких вариантов технологии оперативного получения информации. Оптимальным будет вариант, обеспечивающий высокую степень автоматизации процессов анализа, хорошую загрузку приборов, автоанализаторов, вспомогательного оборудования, требуемые метрологические характеристики, минимальное время от момента отбора до выдачи результата анализа воды и низкую себестоимость получаемой гидрохимической информации. Если оптимизацию по всем этим основным критериям провести невозможно, то специалист должен взять за основу два — три из них (например, достоверность информации, экспрессность получения и ее стоимость), но особенно необходимо учитывать возможность снижения трудовых затрат. Например, в соответствии с поставленной задачей оперативного наблюдения за уровнем загрязнения воды на первый план выдвигается экспрессность обнаружения опасного загрязнения. В этом случае следует применять переносные приборы и тест-методы, которые позволят проводить анализ воды в полевых гидрохимических лабораториях (ПГХЛ) в полевых условиях в считанные минуты сразу же после отбора пробы. В стационарных лабораторных условиях для обеспечения анализа достаточно большого количества проб с ограниченным штатом специалистов целесообразно использовать поточную технологию и автоанализаторы с высокой производительностью. При единичных определениях (неплановый контроль) эффективнее применять традиционные методики и недорогие универсальные приборы (типа рН-метров, фотоколориметров). Определение же микроконцентраций токсичных элементов в природных водах с высокой точностью и экспрессностью без предварительного отделения мешающих примесей целесообразно осуществлять с помощью сложных аналитических методов и высокочувствительной специальной аппаратуры («Ртуть-101», ПУ-1, ПУ-2, ХС, МБХ, ИВА-1, С-115М, КС-120, ЛХМ-80, «Цвет-530», «Цвет-570») в крупных СГХЛ.

Выбор измерительного прибора и вспомогательного оборудования, с помощью которых достигается существенное снижение

затрат труда, повышается достоверностью информации и ее оперативность, является также ответственной и сложной инженерной задачей при организации автоматизированной поточной технологии анализа воды и получения хороших технико-экономических показателей работы аналитической сети Госкомгидромета СССР.

Процесс контроля качества воды в СГХЛ является во всех случаях дискретным. Это объясняется тем, что исследуемая вода отбирается из водного объекта человеком или автоматическим пробоотборником в заданных створах в определенные промежутки времени (260—300 раз в год в пунктах I категории, 30—35 раз — II категории и 7—12 раз в пунктах III и IV категорий при ручном анализе и до 1000—3000 раз в пунктах I категории, 36—70 раз в пунктах II категории и 12—36 раз в пунктах III и IV категорий в условиях автоматизированных систем) [2, 4, 11, 14]. Чтобы правильно поставить задачу выбора и использования существующих или создания новых приборов, автоанализаторов и устройств для автоматизации определений в СГХЛ, рассмотрим подробно алгоритм выполнения различных операций и аналитических процедур. Он описан в общем виде схемой, представленной в работе [5]. Схема алгоритма (рис. 3.1) состоит из 28 последовательно выполняемых операций [5], которые должен осуществлять обслуживающий персонал лаборатории. В ряде случаев при

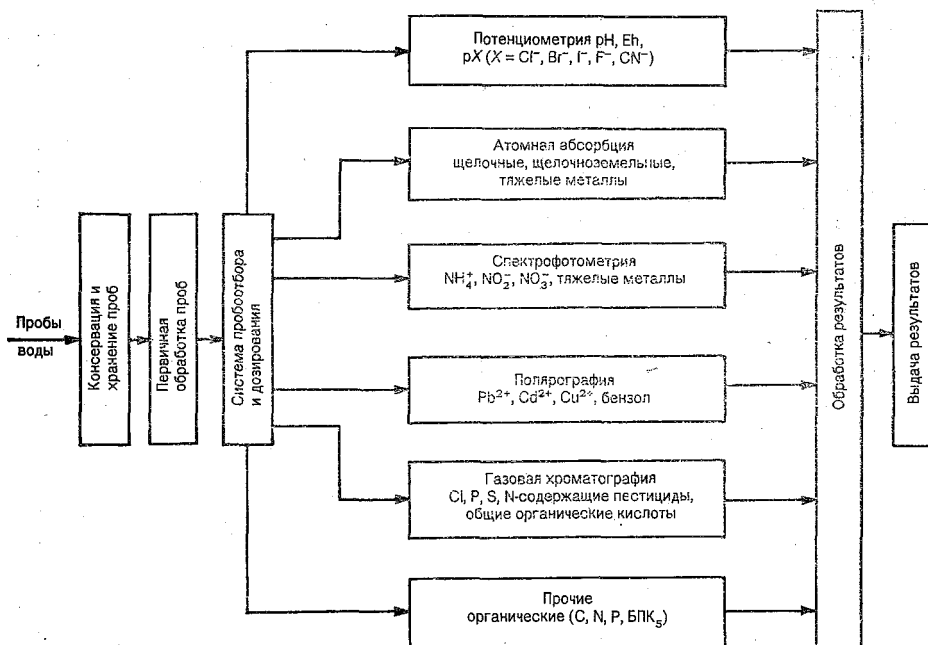


Рис. 3.1. Структурная схема поточной линии для автоматизированного анализа природных вод в условиях стационарной гидрохимической лаборатории.

определении некоторых ингредиентов отдельные операции могут быть исключены или объединены. Создание автоанализаторов, которые выполняли бы все 28 операций, — задача, трудно решаемая технически и на данном этапе экономически нецелесообразная.

Необходимость выполнения тех или иных операций вручную или с помощью автоматов специалист должен оценить, исходя из следующих требований: автомат, реализующий те или иные операции, должен быть прост по конструкции, надежен в работе, обладать высокой производительностью и точностью, низкой стоимостью, малыми затратами на обслуживание; себестоимость анализа, выполненного вручную (C_p), должна быть значительно выше себестоимости анализа, выполненного с помощью автоанализатора (C_a), т. е. должно соблюдаться условие $C_p > C_a$.

Для наглядности определим вклад каждой из 28 операций в общее значение C_p и C_a . Согласно результатам исследований [1, 2, 5, 12], себестоимость анализа, выполненного вручную в условиях лаборатории по укрупненным данным при выполнении всех операций в соответствии со схемой алгоритма, можно представить в виде [4]

$$C_p = F_p (T_o A_o + T_{дос} A_{дос} + T_n A_n + T_a A_a + T_{и} A_{и} + T_{о.д} A_{о.д}), \quad (3.1)$$

где T_o , $T_{дос}$, T_n , T_a , $T_{и}$, $T_{о.д}$ — время, необходимое соответственно для отбора пробы и оформления документа, доставки пробы в лабораторию, предварительной обработки, выполнения различных аналитических процедур перед измерением, измерения оптической плотности раствора или его светопоглощения, обработки данных, полученных при измерениях; множитель A обозначает долю времени, необходимого оператору (аналитику) на выполнение той или иной операции; F_p — тарифный множитель, учитывающий расходы на зарплату и накладные расходы.

Себестоимость автоматического анализа может быть определена по выражению

$$C_a = F_a [(T_o A_o + T_{дос} A_{дос}) + (T_{аа} A_{аа} + T_э A_э)], \quad (3.2)$$

где индексы «аа» и «э» относятся соответственно к стоимости проведения автоматического анализа и эксплуатации такого анализатора, включая устройства обработки результатов измерения и другого вспомогательного оборудования.

Если принять себестоимость одного рабочего часа при выполнении любой из 28 операций примерно одинаковой (с учетом данных, приведенных в работах [1, 2, 5, 12]), то распределение затрат для членов выражения (3.1) будет таким:

$$\begin{aligned} F_p T_o A_o &= 8 \dots 12\%; & F_p T_{дос} A_{дос} &= 15 \dots 20\%; \\ F_p T_n A_n &= 30 \dots 35\%; & F_p T_a A_a &= 28 \dots 30\%; \\ F_p T_{и} A_{и} &= 8 \dots 10\%; & F_p T_{о.д} A_{о.д} &= 3 \dots 5\% \end{aligned}$$

(от общих затрат на выполнение одного условного измерения).

Выше было отмечено, что затраты по отбору и доставке проб в СГХЛ можно существенно сократить за счет применения автоматических пробоотборников в пунктах I и II категорий (созданных в ГДР) и правильного планирования маршрута и программы работ при отборе проб для ПГХЛ-1 на нескольких водных объектах, контролируемых сетевым подразделением [8, 9, 19].

Затраты на выполнение предварительной обработки проб ($F_p T_{пАп}$), подготовки ее к измерению и получение аналитического сигнала ($F_p T_{аАа}$) (см. выражение (3.1)) являются определяющими. При выполнении большого количества операций вручную лаборанты, операторы в стационарных лабораториях, как правило, делают много ошибок, что приводит к получению информации низкого качества или ее полной потере. Выполнение операций обработки и записи результатов ($F_p T_{иАи}$ и $F_p T_{о.д. А о.д.}$) не требует больших затрат труда аналитика, однако здесь необходима высокая квалификация, большая внимательность обслуживающего персонала для избежания ошибок. При больших скоростях анализа, выполняемого с помощью приборов типа АДМ-300, «Контифло», АПВ-102 (до 240 определений в час), человек практически не может осмысливать и обрабатывать с такой скоростью получаемые данные, и запаздывание с выдачей информации будет практически таким же, как и до применения автомата; эффект автоматизации для повышения оперативности будет близок к нулю, а экономические показатели отрицательными.

Таким образом, приведенный выше анализ на конкретном примере позволяет обоснованно утверждать о целесообразности внедрения поточной технологии анализа воды, приборов, устройств и автоматических анализаторов, с помощью которых можно максимально автоматизировать весь процесс фотоколориметрических и других методов измерения в условиях крупных СГХЛ сети ОГСНК Госкомгидромета СССР.

Помимо повышения экспрессности и обеспечения достоверности информации за счет автоматизации процессов лабораторного анализа воды специалисты НИИ, КБ, ЦНЗПС Гидромета должны знать способы, как повысить экономическую эффективность от использования приборов в СГХЛ и обеспечить высокую степень их загрузки. Для определения и выбора критериев оценки эффективности принимаемых решений необходимо знать общее количество измерений ($N_{п}$), которые должны сделать СГХЛ, ЦНЗПС Гидромета (или автоматизированные системы типа АНКОС-ВГ) за год. Значение $N_{п}$ можно определить по следующему выражению:

$$N_{п} = \sum_{k=1}^k m_j n_j l p_j, \quad (3.3)$$

где m_j — количество ингредиентов, определяемое СГХЛ в конкретном j -м створе; n_j — число измерений различных показателей на год в конкретном j -м створе (количество отобранных проб); k_j — количество створов наблюдения на данной территории; p_j —

количество вертикалей и горизонталей в конкретном j -м створе; l — число параллельных измерений для конкретного ингредиента.

Исследования ГХИ показали [3, 6], что одна СГХЛ (с поточной технологией анализа) способна осуществлять до 100 тыс. определений в год (с учетом трех параллельных измерений — до 300 тыс. со штатом в 10—12 аналитиков).

Для повышения технико-экономического показателя целесообразно провести также расчет уровня загрузки приборов в СГХЛ, воспользовавшись следующим выражением:

$$K_{з.п} = N_{п.л} / \sum_{c=1}^c (cm_{п}), \quad (3.4)$$

где $N_{п.л} = 300\,000$ определений (с учетом параллельных); c — количество различных типов приборов, применяемых в лаборатории для анализа; $m_{п}$ — количество различных ингредиентов, определяемых с помощью одного прибора.

Если мы примем, что m_j равно 50 различным ингредиентам, а $m_{п} = 10$, нам потребуется 5—6 различных типов универсальных приборов (в реальных же условиях для конкретных лабораторий 3—9 наименований), при $m_{п} = 5$ — каждый из 10 приборов должен проводить в среднем 6000 отдельных определений в год.

Технические возможности приборов в расчете на год ($V_{п.ср}$) можно определить по выражению (3.5)

$$V_{п.ср} = abK_r K_{п}. \quad (3.5)$$

где a — среднее статистическое количество определений, выполняемых на одном приборе за 7 ч непрерывной работы; b — количество рабочих дней в году; K_r — коэффициент работоспособности прибора в течение года (обычно $K_r = 0,80 \dots 0,85$, если есть специалисты по техническому обслуживанию приборов); $K_{п}$ — коэффициент, учитывающий потери рабочего времени в смену на перенастройку прибора, калибровку, проверку правильности работы.

Зная технические возможности прибора и необходимое количество определений конкретных загрязняющих веществ в год, можно рассчитать коэффициент его загрузки. Значение $V_{п.ср}$ для конкретного прибора в различных гидрохимических лабораториях может колебаться от 20 до 85 %. Можно принять, что прибор нормально загружен, если этот коэффициент составляет не менее 50 %. В противном случае используемый для анализа воды прибор не окупится в течение расчетного срока службы, что резко снизит экономические показатели конкретной СГХЛ ОГСНК.

Все вышеперечисленные в данном разделе факторы необходимо учитывать специалистам НИИ и сети ОГСНК при разработке, внедрении и эксплуатации поточной технологии и комплекса технических средств для анализа воды крупными СГХЛ.

В п. 3.1, 3.2 и в работах [5, 6] отмечено, что самым эффективным контролем воды в крупной стационарной лаборатории является

ся организация поточных технологий в виде линий (ПЛ) (см. рис. 3.1). Под поточной линией мы понимаем комплексную организацию анализа пробы воды по виду метода применяемых технических средств с разработанным для него методическим, метрологическим, программным, информационным и организационным обеспечением и соответствующим штатом специалистов.

Рассмотрим ряд предложений и рекомендаций, которые необходимо учитывать при создании и внедрении высокопроизводительной поточной технологии анализа воды в СГХЛ. Основными критериями для выбора структуры ПЛ и ее параметров должны быть:

- общий перечень показателей m_i , предназначенных для контроля с помощью комплекса технических средств (КТС) поточной линии;

- количество проб N , предполагаемых для анализа в течение рабочего времени в течение одного года;

- экспрессность получения информации по отдельным видам контролируемых ингредиентов (в течение 0,5—2 ч, суток, декады, месяца);

- диапазоны концентраций ингредиентов и значения показателей (нижний предел на уровне долей ПДК, но не более половины ПДК);

- допустимые погрешности измерений (5—10 %, но не более 30 %);

- уровень готовности методического обеспечения;

- приборное обеспечение (основные технико-эксплуатационные характеристики);

- общая стоимость анализа для каждого ингредиента;

- наличие производственных помещений.

На основе вышеперечисленных критериев окончательно уточняют оптимальные условия, в которых целесообразно проводить измерения:

- требования к условиям эксплуатации отдельных технических средств и их тип;

- производительность ПЛ по каждому каналу измерения (см. рис. 3.1);

- объем и скорость получения информации по каждому контролируемому показателю;

- минимальная и максимальная допустимые погрешности.

В результате определяют и общий алгоритм анализа, сбора, обработки и регистрации информации, выбирают тип микроЭВМ и интерфейсной системы (звезда, кольцевая интерфейсная магистраль), определяют стоимость КТС ПЛ для организации поточных методов анализа и ожидаемую экономическую и социальную эффективность от внедрения поточной технологии анализа.

Все технические средства контроля загрязненности поверхностных вод в зависимости от их степени автоматизации можно разделить на три группы:

— приборы с ручным управлением (И-120, КФК-2, ФК-120 и др.);

— полуавтоматические приборы, в которых часть функций при проведении анализа и обработки получаемых данных выполняются автоматически («Ртуть-101», «Ртуть-102», ИВА-1, МБХ, КФК-2МП и др.);

— автоматические приборы, выполняющие анализ проб без участия оператора (АПВ-102, АДМ-300).

Для объединения отдельных технических средств в ПЛ необходимо, чтобы все они имели стандартные электрические параметры по управлению и на выходе измерительного канала. В случае если в состав прибора входит встроенный микропроцессор (например, рН-140, КФК-2МП), то такой прибор уже имеет программное управление и позволяет вести выдачу информации на цифровом табло и цифропечать.

Общий алгоритм измерений с помощью определенного набора приборов (последовательность выполнения операций, режим работы, опрос информационных каналов, обработка полученной информации, выдача результатов в установленных формах, контроль правильности выполнения всех видов операций) выполняется посредством включения в состав поточной линии микроЭВМ и специально разработанного математического обеспечения.

На основании рассмотренных в данном разделе примеров можно сделать следующие предложения и рекомендации:

— с целью повышения оперативности существующих подразделений сети контроля воды без увеличения численности работающих необходимо сделать комплексный анализ всех выполняемых ими задач и определить необходимость внедрения автоматических анализаторов воды при наиболее трудоемком и длительном определении конкретных ингредиентов и автоматизировать большинство вспомогательных процедур анализа;

— высокая оперативность и экономическая эффективность работы контрольных служб может быть достигнута только при правильном распределении задач контроля и рациональной организации всех видов работ, максимальной автоматизации процесса анализа воды в стационарных лабораториях, хорошей загрузке каждого прибора;

— наиболее эффективным будет внедрение в крупных гидрохимических лабораториях поточных технологий анализа воды с организацией работ на принципе хозрасчета;

— оперативное и достоверное получение информации при анализе воды, минимальные затраты труда и сокращение времени в десятки раз на одно определение даст применение универсальных программно-перестраиваемых анализаторов.

3.4. ОПИСАНИЕ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ ТИПА АНКОС-ВГ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАДАЧ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ МЕЖДУ ЕЕ ОСНОВНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Автоматизированная система контроля загрязненности поверхностных вод является составной частью ЦНЗПС сети Госкомгидромета СССР. Она призвана после ее внедрения повысить в несколько раз оперативность Центра в решении задач обеспечения различной гидрохимической информацией, обнаружения начала развития опасных уровней загрязненности водных объектов и оперативного прогнозирования изменений химического состава воды на ближайшие 4—100 ч.

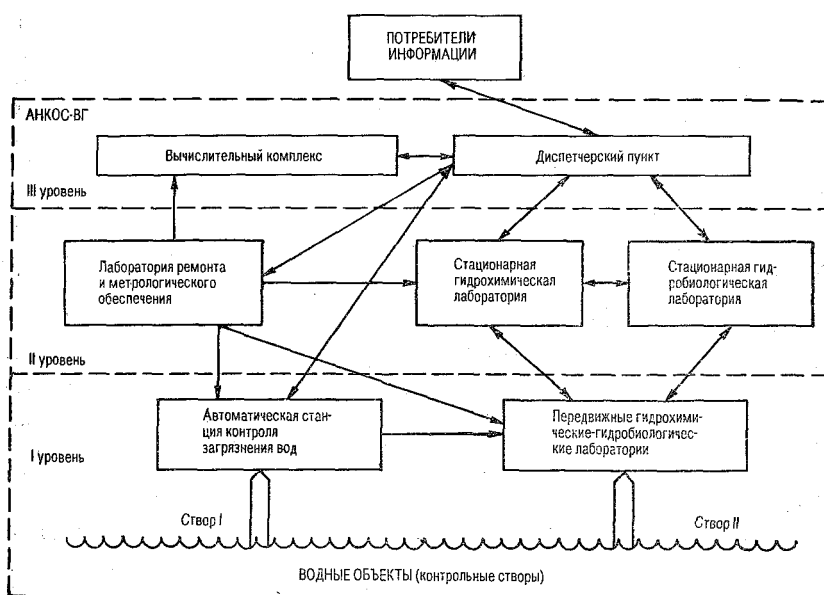


Рис. 3.2. Структурная схема автоматической части системы АНКОС-ВГ.

Системы типа АНКОС-ВГ объединяют организационно и методически все подразделения контроля воды в зоне ее Действия. Такая система должна создаваться на базе существующих подразделений сети Госкомгидромета СССР, строиться по иерархическому принципу с четким распределением задач контроля, с обеспечением минимально возможных затрат времени и труда на выполнение всех процедур, начиная с момента отбора проб до момента выдачи потребителю гидрохимической информации.

Структура головного образца системы АНКОС-ВГ на р. Дону и других водных объектах страны построена по иерархическому принципу и подразделяется на три уровня (рис. 3.2).

Первый уровень системы составляют средства оперативного получения информации, автоматические станции и передвижные гидрохимические лаборатории, которые предназначены для оперативного контроля загрязнения поверхностных вод. Основной задачей первого уровня является непрерывно-дискретный круглосуточный автоматический и неавтоматический контроль, предварительная обработка и передача данных о состоянии поверхностных вод на диспетчерский пункт системы.

Ввиду того что задачи оперативного контроля загрязнения поверхностных вод как в настоящий момент, так и в ближайшие 15—20 лет не могут быть решены полностью даже при наличии разветвленной и четко работающей сети автоматических станций контроля и ряд наиболее важных показателей невозможно определять автоматически, в состав системы и ее первого уровня включены неавтоматические звенья — передвижные гидрохимические-гидробиологические лаборатории (ПГХЛ-1), которые получают требуемую гидрохимическую и гидробиологическую информацию на водном объекте и одновременно доставляют пробы для детального анализа в стационарных лабораториях.

Второй уровень системы — стационарные гидрохимическая и гидробиологическая лаборатории. Основной их задачей является получение гидрохимической и гидробиологической информации о состоянии водного объекта, которую автоматические станции и ПГХЛ не выдают, с целью детального выяснения причин, приведших к повышению уровня загрязненности поверхностных вод.

Третий уровень системы — центр обработки информации, поступающей от автоматических станций, передвижных и стационарных лабораторий. В состав центра входят диспетчерский пункт с узлом связи, вычислительный комплекс (ВЦ), лаборатория по ремонту, наладке оборудования и метрологическому обеспечению (рис. 3.3). Задачами этого уровня являются организация связи со всеми звеньями системы и потребителями информации; техническое обслуживание средств; сбор, проверка на достоверность, обработка, хранение и выдача различных видов информации, включая оперативный краткосрочный прогноз состояния водного объекта, всем заинтересованным потребителям.

На рис. 3.3 показан основной состав комплекса технических средств для автоматического сбора, обработки и передачи информации с контролируемого системой АНК ОС-ВГ водного объекта. Измерение показателей загрязненности водного объекта автоматической станцией контроля загрязненности поверхностных вод осуществляется с заданной периодичностью (от 1 до 6 ч) под управлением микроЭВМ, входящей в комплекс управления, сбора и первичной обработки информации на станции. В заданный момент времени микроЭВМ включает насосно-гидравлическую часть, с помощью которой отбираемую пробу из водного объекта подают в блок первичных преобразователей. В соответствии с циклограммой измеренные значения поступают в преобразователь, затем обрабатываются микроЭВМ и сохраняются в форме, удобной для пе-

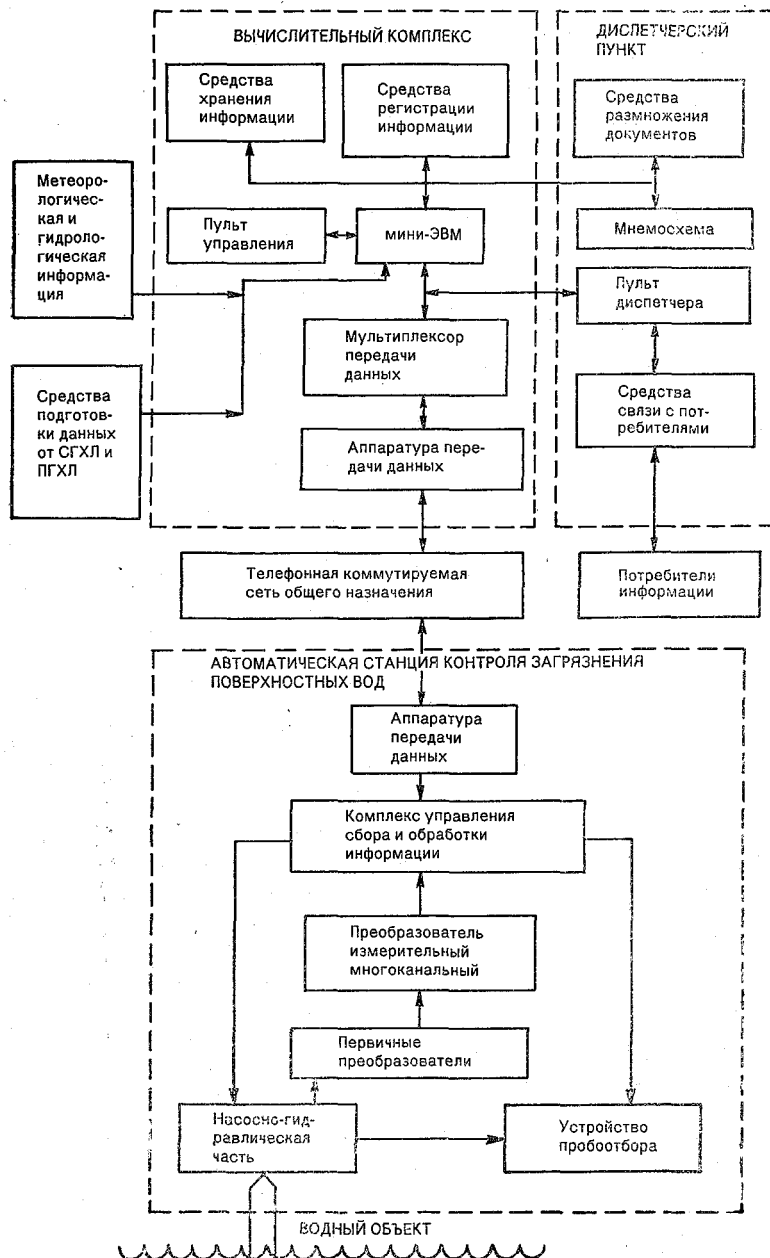


Рис. 3.3. Структурная схема автоматизированной системы АНКОС-ВГ.

редачи в комплекс управления, сбора и обработки информации.

В центре обработки информации (рис. 3.3) по заданной программе мини-ЭВМ посредством мультиплексора и аппаратуры передачи данных через телефонную коммутируемую сеть запрашивают данные от автоматических станций. При установлении связи мультиплексора передачи данных с очередной автоматической станцией через аппаратуру передачи данных осуществляется прием сообщений с записью буферной памяти мини-ЭВМ. Затем происходит обработка принятого сообщения, включая: проверку, восстановление (при искажениях) формата сообщения, перевод из формата передачи в формат обработки, контроль служебных параметров, позволяющий определить состояние комплекса технических средств, пересчет единиц измерения и проверку достоверности сообщения. На мини-ЭВМ с периодичностью один раз в сутки поступают данные и от ПГХЛ, и от СГХЛ. По мере необходимости в мини-ЭВМ поступает также гидрологическая и метеорологическая информация. Запрос, прием и обработка информации на мини-ЭВМ контролируется оператором (ВК). Поступившая информация подвергается вторичной обработке, осуществляемой программами, входящими в пакет прикладных программ. Вторичная обработка полученной информации позволяет оперативно выявлять тенденции изменения гидрохимических процессов и появление залповых сбросов сточных вод, осуществлять оценку текущего состояния и оперативное краткосрочное прогнозирование уровня загрязненности контролируемого системой водного объекта. Уровень загрязненности водного объекта и состояние технических средств системы отображаются на дисплее и мнемосхеме. Вся накопленная информация в течение 5 лет хранится на магнитных носителях (магнитные диски и магнитные ленты), а также на перфолентах. Оперативно поступающая и обработанная информация от всех звеньев системы АНКОС-ВГ регистрируется на печатающем устройстве. Для потребителей гидрохимическую информацию размножают на множительной технике и через различные средства связи (АПД, телетайп, телефон) поставляют им в зависимости от срочности. Работа системы в целом контролируется дежурным диспетчером.

Системы типа АНКОС-ВГ способны контролировать с помощью всех своих звеньев при минимальных затратах ручного труда около 50 показателей и ингредиентов (табл. 3.4). При этом любые 17 из 22 показателей на данном этапе измеряются автоматически с помощью автоматических станций типа АМА-201М. Перечень показателей и диапазоны измерений приведены в табл. 3.4. В ближайшее время (4—5 лет) перечень определяемых показателей и ингредиентов предполагается увеличить до 26 наименований (табл. 3.5) [6, 14]. С помощью передвижных гидрохимических и гидробиологических лабораторий типа ПГХЛ-1 можно непосредственно на водном объекте в течение 1,5—2 ч определять до 25 показателей и ингредиентов с высокой (до 60 %) степенью автоматизации.

Частота наблюдений, выполняемых различными звеньями сис-

Таблица 3.4

Примерный перечень показателей, определяемых звеньями системы типа АНКОС-ВГ

Показатель	АСК	ПГХЛ	СГХЛ	Портативная переносная ГХЛ
<i>h</i> (глубина отбора пробы)	+			
<i>T</i> °C	+	+		+
Мутность	+	+		+
<i>z</i>	+	+		+
pH	+	+		+
Eh	+	+		+
O ₂	+	+	+	+
Cl ⁻	+	+	+	+
SO ₄ ²⁻			+	
NO ₃ ⁻	+	+	+	
NO ₂ ⁻	+	+	+	
PO ₄ ³⁻	+	+	+	
HCO ₃ ⁻		+	+	
CO ₃ ²⁻		+	+	
F ⁻	+	+	+	
УФ-светопропускание	+			
S ²⁻			+	
CN ⁻		+	+	
Na ⁺	+	+	+	
K ⁺	*		+	
Ca ²⁺	*		+	
Mg ²⁺			+	
NH ₄ ⁺	*	+	+	*
Fe _{общ}	+	+	+	
Cu ²⁺	+	+	+	*
Zn ²⁺		+	+	*
Cr ^{3+,6+}	*	+	+	
Sr ²⁺			+	

Показатель	АСК	ПГХЛ	СГХЛ	Портативная переносная ГХЛ
Cd ²⁺	*		+	*
Hg ^{+, 2+}	*		+	*
Pb ²⁺	*		+	*
Mn			+	
As ^{3+, 5+}			+	
SiO ₃ ²⁻	+		+	
ХПК		+	+	
C _{орг}	+	*	+	
N _{орг}		*	+	
Жиры			+	
БПК			+	
СПАВ			+	*
Фенолы			+	*
Нефтепродукты		*	+	*
Сумма органических кислот			+	
Пестициды			+	
P _{орг}			+	

Примечание. Знак + означает, что методы и средства созданы, знак *, что методы и средства будут разработаны в 1987—1990 гг.

темы АНКОС-ВГ, может колебаться в широких пределах — от 1—4 раз в месяц до 12 раз в сутки в соответствии с заданной программой. Объем информации, необходимой для решения задач оперативного контроля, оценки и краткосрочного прогноза уровня загрязненности контролируемого водного объекта, может достигать 100—500 тыс. определений разных показателей и ингредиентов в 50—100 пунктах контроля. Система АНКОС-ВГ способна давать оперативный краткосрочный прогноз (от нескольких часов до 5 сут) с оправдываемостью его на сутки не хуже 85% [8, 9]. Прогнозирование осуществляют по методу условного математического ожидания. Его значения рассчитывают на основе моделей с аддитивно-мультипликативной структурой, описывающих нестандартные случайные процессы в водном объекте. Параметры моделей периодически уточняют на основе дискретно поступающей гидрохимической информации от всех звеньев системы АНКОС-ВГ. Вероятность обнаружения залповых сбросов сточных вод, длящихся более 1 ч в створах, где установлены автоматические станции контроля, может достигать 85—90%.

Таблица 3.5

Показатели, определяемые автоматическими станциями типа АМА-201М

Показатель	Обозначение	Диапазон измерений	Метод измерения
Разработанные показатели			
Болородный показатель	pH	4—10	Потенциометрический
Окислительно-восстановительный потенциал	Ен	-50—700 мВ	"
Температура	°	0—40°С	С помощью термосопротивлений
Удельная электрическая проводимость	О ₂	$1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ См/см	Кондуктометрический
Концентрация растворенного кислорода	H	0—20 мг/дм ³	Потенциометрический
Уровень воды		0—3 м	Монометрический
		0—6 м	
		0—12 м	
Мутность	M _T	0—60 мг/дм ³	Нефелометрический
Активность ионов:		0—1000 мг/дм ³	
хлоридных	pCl	1,0—3,5 ед. pCl	Потенциометрический
нитратных	pNO ₃	1,0—4,0 ед. pNO ₃	"
фторидных	pF	1,0—5,0 ед. pF	"
натрия	pNa	1,0—4,0 ед. pNa	"

Концентрация ионов:				
меди	Cu^{2+}	0—0,1 мг/дм ³	Фотокolorиметрический	
железа	Fe _{общ}	0—1,0 мг/дм ³	"	
хрома	Cr (VI)	0—1,0 мг/дм ³	"	
фосфатных	PO_4^{3-}	0—2,0 мг/дм ³	"	
нитритных	NO ₂	0—0,5 мг/дм ³	"	
Коэффициент пропускания в УФ-области спектра	УФ	0—100 %	"	
Активность ионов:	Показатели, разрабатываемые к внедрению в XII—XIII пятилетках			
кальция	pCa	1,0—4,0 ед. pCa	Потенциометрический	
калий	pK	1,0—4,0 ед. pK	"	
Концентрация ионов:				
кремния	SiO ₂	0—16 мг/дм ³	Фотокolorиметрический	
свинца	Pb	0—30 мкг/дм ³	Инверсионная вольтамперометрия	
меди	Cu	0—30 мкг/дм ³	То же	
кадмия	Cd	0—5 мкг/дм ³	"	
цинка	Zn	0—50 мкг/дм ³	"	
мышьяка	As	0—50 мкг/дм ³	"	
фенолов		0—100 мкг/дм ³	"	

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Химический состав природных вод определяет предшествующая история, т. е. время и путь, пройденный водой в процессе своего круговорота. Количество растворенных веществ в такой воде будет зависеть от химического состава тех веществ, с которыми она соприкасалась, и от условий (температура, наличие газов и живых организмов и др.), в которых происходили эти взаимодействия. Как те, так и другие могут быть самыми различными, и поэтому так разнообразен химический состав природных вод.

Основной целью изучения водных объектов является контроль их состояния, определение зависимостей химических процессов, происходящих во всех природных водах, от условий окружающей среды, которые меняют направление и интенсивность этих процессов. Определение и понимание этих связей позволяет объяснить возникновение тех или иных особенностей химического состава воды и его режима, а следовательно, решать конкретные гидрохимические задачи, возникающие при изучении и освоении водоемов и водотоков.

Присутствие в природных водах растворенных солей и газов дает возможность существованию жизни в реках, озерах, морях. От химического состава воды зависят и многие ее физические свойства: температура, испарение, цвет, прозрачность и характер протекающих в ней химических и биологических процессов.

В настоящее время жизнь выдвигает различные гидрохимические проблемы: прогноз гидрохимического режима и качества воды проектируемых водохранилищ, каналов, прудов в зависимости от развития народного хозяйства, изучение условий взаимодействия воды с почвами, породами и донными отложениями, разработка методов гидрохимических поисков полезных ископаемых и др. Особенно важное значение в современных условиях быстрого роста промышленного и сельскохозяйственного производства, благоустройства и роста городов приобретает проблема борьбы с загрязнением природных вод. Решение этой проблемы требует изучения гидрохимического режима и качества воды водных объектов, необходимого для контроля состояния их, изучения процессов самоочищения и распада загрязняющих веществ в воде и разработки мероприятий по предотвращению загрязнения природных вод [1, 5].

Проблема охраны окружающей среды от загрязнения в настоящее время становится все более острой, приобретает с каждым годом все большую актуальность [25]. В комплексе мероприятий, направленных на защиту окружающей среды от загрязнения, большое значение приобретают вопросы создания и функционирования системы наблюдений за состоянием природной среды. В постановлении ЦК КПСС и Совета Министров СССР № 898 от 29 декабря 1972 г. «Об усилении охраны природы и улучшении использования природных ресурсов» наряду с другими мерами по усилению деятельности в области защиты природной среды была поставлена задача создания Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды (ОГСНК). Организация ОГСНК и обеспечение ее функционирования были возложены на Госкомгидромет СССР.

Система наблюдений за качеством поверхностных вод обеспечивает сбор и обработку результатов наблюдений и доведение их до партийных и советских органов, предприятий, учреждений и организаций. Основными принципами организации и проведения наблюдений является их систематичность (наблюдения проводятся в установленные сроки) и комплексность (одновременно проводятся наблюдения по физическим, химическим и биологическим показателям). Наблюдения и контроль ведутся по единым унифицированным методам, обеспечивающим сопоставимость полученных результатов. Пункты наблюдений за качеством поверхностных вод рассредоточены по всей территории нашей страны.

Система создана на базе наблюдательных, оперативных и научных подразделений Госкомгидромета СССР с участием подразделений других министерств и ведомств (Минводхоз, Минздрав, Минрыбхоз и др.), осуществляющих контроль качества воды. Распределение контролируемых функций между отдельными министерствами определено указанным выше постановлением Совета Министров СССР.

4.1. ВИДЫ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА КАЧЕСТВОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОГСНК

В рамках ОГСНК проводят:

— наблюдения за уровнем загрязненности поверхностных вод по физическим, химическим и биологическим показателям в режимных пунктах;

— специальные наблюдения, предназначенные для решения специальных задач.

Каждый из этих видов наблюдений имеет две категории проведения работ:

— предварительные (рекогносцировочные) наблюдения и исследования на водных объектах или их участках;

— систематические наблюдения на водных объектах в выбранных пунктах.

4.2. ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА КАЧЕСТВОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В СИСТЕМЕ ОГСНК

4.2.1. Задачи систематических наблюдений

ОГСНК является службой информационной, поэтому основными задачами выполняемых в ее рамках наблюдений за качеством поверхностных вод являются:

- систематическое получение как отдельных, так и обобщенных во времени и пространстве данных о качестве воды;
- обеспечение центральных партийных, советских и хозяйственных органов, а также заинтересованных организаций систематической информацией и прогнозами изменения гидрохимического режима и качества воды водоемов и водотоков и экстренной информацией о резких изменениях загрязненности воды.

Систематические наблюдения на сети ОГСНК относятся к категории режимных работ.

Порядок организации и проведения наблюдений в пунктах режимных работ определены ГОСТом 17.1.3.07—82 [18] и Методическими указаниями [25].

4.2.2. Задачи специальных наблюдений и исследований

Эти задачи определяют в каждом конкретном случае, к ним относятся:

- установление основных закономерностей процессов самоочищения;
- определение влияния накопленных в донных отложениях загрязняющих веществ на качество воды;
- составление баланса химических веществ водоемов или участков водотоков;
- оценка выноса химических веществ через замыкающий створ рек;
- оценка выноса химических веществ с коллекторно-дренажными водами и др.

Порядок организации и проведения работ в пунктах специальных наблюдений и исследований регламентируется соответствующими нормативно-техническими документами (ГОСТ, методические указания, рекомендации, инструкции) [6, 7, 9, 10, 24].

4.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАБОТ В ПУНКТАХ РЕЖИМНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ ЗА КАЧЕСТВОМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В СИСТЕМЕ ОГСНК

4.3.1. Организация сети пунктов наблюдений

В связи с тем что на формирование химического состава природных вод оказывают влияние многие факторы, необходимо при

изучении гидрохимического режима и качества воды водных объектов определить влияние каждого из них в их бассейнах и во времени.

Сеть гидрохимических наблюдений должна охватывать в пространстве:

- по возможности все водные объекты, расположенные на территории изучаемого региона;

- всю длину водотока с определением влияния наиболее крупных его притоков и сброса сточных вод в него;

- всю акваторию водоема с определением влияния на него наиболее крупных притоков и сброса в него сточных вод;

во времени:

- все фазы гидрологического режима (половодье, летняя межень, дождевые паводки, зимняя межень);

- различные по водности годы (многоводные, средние по водности и маловодные);

- суточные изменения химического состава воды;

- катастрофические сбросы сточных вод в водные объекты.

4.3.2. Выбор местоположения пунктов наблюдений

Ввиду отсутствия возможности (по экономическим соображениям) организации наблюдений на всех новых объектах страны пункты наблюдений следует организовывать на репрезентативных участках, в первую очередь:

- на водотоках и водоемах, имеющих большое народнохозяйственное значение;

- на водных объектах, подверженных значительному загрязнению промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами;

- в местах интенсивного использования воды водоема или водотока для нужд народного хозяйства с учетом перспектив развития отраслей народного хозяйства;

- в местах, не подверженных антропогенному воздействию (фоновые пункты).

Первым этапом организации наблюдений за качеством поверхностных вод является выбор местоположения пунктов их проведения. Одним из главных требований, предъявляемых к расположению пунктов наблюдения, является его репрезентативность в отношении масштабов и видов загрязнения сточными водами отдельных отраслей народного хозяйства, а для пунктов фоновых наблюдений — соответствие физико-географических характеристик местоположения пункта физико-географическим условиям локально-однородного района.

Под пунктом наблюдений следует понимать место на водотоке и водоеме, в котором производят комплекс работ для получения данных об изменении химического состава воды. При наличии в населенном пункте нескольких источников загрязнения под пунктом наблюдения следует понимать весь участок водного объекта, на

котором расположен населенный пункт. Название пункта дается по названию какого-либо постоянного ориентира для определения водного объекта (г. Ростов-на-Дону — р. Дон).

Пункты наблюдений за качеством воды водоемов и водотоков организуют в районах:

- расположения городов и крупных рабочих поселков, сточные воды которых сбрасываются в эти водные объекты;

- сброса сточных вод отдельно стоящими крупными промышленными предприятиями, территориально-производственными комплексами, организованного сброса сельскохозяйственных сточных вод;

- мест нереста и зимовья ценных и особо ценных видов промысловых организмов;

- предплотинных участков рек, являющихся важными для рыбного хозяйства;

- пересечения реками государственных границ СССР и границ союзных республик;

- замыкающих створов больших и средних рек;

- устьев загрязненных притоков больших водотоков и водоемов;

- не подверженных прямому антропогенному воздействию, в том числе на участках, расположенных на территории государственных заповедников и природных национальных парков и являющихся уникальными природными образованиями [25].

4.3.3. Установление местоположения створов в пунктах наблюдений

В пунктах наблюдений организуют один или несколько створов. Под створом пункта наблюдений следует понимать условное поперечное или продольное сечение водоема или водотока, в котором производится комплекс работ для получения данных об изменении химического состава воды. Местоположение створов устанавливают с учетом гидрометеорологических и морфологических особенностей водного объекта, расположения источников загрязнения, количества, состава и свойств сбрасываемых сточных вод, интересов водопользователей и водопотребителей, а также «Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» [26].

Один створ устанавливают на водотоках при отсутствии организованного сброса сточных вод в устьях загрязненных притоков, на незагрязненных участках водотоков, на предплотинных участках рек, на замыкающих участках рек, в местах пересечения государственной границы.

При наличии организованного сброса сточных вод устанавливают на водотоках два створа и более. Один из них располагают выше источника загрязнения (вне влияния рассматриваемых сточных вод), другие — ниже источника (или группы источников) загрязнения. Химический состав воды в пробе, отобранной в створе выше источника загрязнения, характеризует фоновые показатели качества воды водотока в данном пункте. Сравнение фоновых по-

казателей с показателями качества воды в пробе, отобранной ниже источника загрязнения с учетом времени добегания, позволяет судить о характере и степени загрязненности воды под влиянием источников загрязнения данного пункта. Изменение химического состава воды в пробах, отобранных также с учетом времени добегания в первом после сброса сточных вод створе и в расположенных ниже створах, дает возможность оценить самоочищающую способность водотока.

Верхний (первый) фоновый створ устанавливают в 1 км выше первого источника загрязнения. Выбор створов ниже источника (или группы источников) загрязнения осуществляют с учетом комплекса условий, влияющих на характер распространения загрязняющих веществ в водотоке. Необходимо, чтобы этот створ характеризовал состав воды в целом по сечению, т. е. был расположен в месте достаточно полного (не менее 80 %) смешения сточных вод с водой водотока. Способы определения створа полного смешения описаны в Рекомендациях [28]. Полученное расчетным путем расположение створов смешения рекомендуется уточнить во время обследования участка путем измерения характерных для оценки смешения данных сточных и речных вод консервативных химических веществ. Учитывая, что створ полного смешения мигрирует вдоль русла водотока, оптимальным следует считать вариант, когда створ наблюдений устанавливают в створе гарантированного в течение года практически полного смешения сточных вод с водой водотока.

На реках, где створ гарантированного полного смешения находится далеко от источников загрязнения, процесс трансформации части загрязняющих веществ может завершиться до створа полного смешения и их влияние на физические свойства и химический состав воды в этом створе может быть не обнаружено из-за малых расходов сточных вод по сравнению с речными. В этом случае створ устанавливают, исходя из интересов народного хозяйства, в ближайшем створе водопользования. На реках, используемых для нужд рыбного хозяйства, такой створ устанавливают, в соответствии с Правилами [26], не далее 0,5 км от места сброса сточных вод.

При наличии группы источников загрязнения верхний (фоновый) створ располагают выше первого источника, нижний — ниже последнего. Исходя из интересов народного хозяйства между створами выше и ниже источников загрязнения могут быть установлены дополнительные створы, которые должны характеризовать влияние отдельных источников загрязнения.

При наличии на водотоке нескольких рукавов створы располагают на тех из них, где наблюдаются наибольшие расходы и (или) нарушения норм качества воды водотока.

На водоемах наблюдения проводят по водоему в целом или на отдельных загрязненных участках его. Для наблюдений по водоему в целом с учетом геоморфологии береговой линии и других факторов устанавливают не менее трех створов, по возможности рав-

номерно распределенных по акватории. При проведении наблюдений на отдельных загрязненных участках водоемов створы устанавливаются с учетом условий водообмена водоема.

На водоемах с интенсивным водообменом (коэффициент водообмена более 5 [12]) расположение створов аналогично расположению их на водотоках: один створ устанавливают в 1 км выше источника загрязнения, остальные створы — ниже источника загрязнения (не менее двух — на расстоянии 0,5 км от сброса сточных вод и непосредственно за границей загрязненной зоны). Границу загрязненной зоны (часть водоема, в которой нарушены нормы качества воды по одному или нескольким показателям) устанавливают по размерам максимально загрязненной зоны, определенной расчетным путем [28] и уточненной при проведении обследования водоема.

На водоемах с умеренным (0,1—5,0) и замедленным ($<0,1$) водообменом [12] один створ устанавливают в не подверженной загрязнению части водоема, другой совмещают со створом, проходящим через место сброса сточных вод; остальные створы располагают параллельно ему по обе стороны (не менее двух — на расстоянии 0,5 км от места сброса сточных вод и непосредственно за границей загрязненной зоны).

4.3.4. Установление вертикалей и горизонтов в створах пунктов наблюдений

Количество вертикалей в створе на водоеме определяется шириной загрязненной зоны: первую располагают на расстоянии не далее 0,5 км от места сброса сточных вод или от берега, последнюю — непосредственно за границей загрязненной зоны.

Количество вертикалей в створе на водотоке определяется условиями смешения речной воды со сточными водами или водой притоков: при неоднородности химического состава воды в створе устанавливают не менее трех вертикалей (на середине реки и на расстоянии 3—5 м от берегов), при однородности химического состава воды — одну вертикаль (на стрежне реки).

Количество горизонтов на вертикали определяется глубиной водоема или водотока в месте измерения [25].

4.3.5. Установление категории пункта наблюдений

Пункты наблюдений подразделяются на четыре категории. Категорией пункта определяется периодичность и программа наблюдений.

Категорию пункта устанавливают с учетом комплекса факторов: народнохозяйственного значения водного объекта, качества воды, размера и объема водоема, размера и водности водотока и других факторов (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Расположение пунктов наблюдений системы ОГСНК на водных объектах и категории пунктов

Категория пункта	Расположение пункта с учетом комплекса факторов	
	народнохозяйственного значения и размера водоема или водотока	состояния воды водоема или водотока
I*	Районы городов с населением свыше 1 млн человек; места нереста; и зимовья особо ценных видов промысловых организмов**	Районы повторяющихся аварийных сбросов загрязняющих веществ и заморных явлений водных организмов; районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается высокая загрязненность воды (превышение 100 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
II	Районы городов с населением 0,5—1 млн человек; район важного рыбохозяйственного значения (места нереста и зимовья ценных видов промысловых организмов, предплотинные участки рек); при пересечении реками государственной границы СССР	Районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается систематическая средняя загрязненность воды (превышение от 10 до 100 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
III	Районы городов с населением менее 0,5 млн человек; замыкающие створы больших и средних рек; и водоемов***	Районы организованного сброса сточных вод, в результате чего наблюдается систематическая загрязненность воды (превышение до 10 ПДК по одному или нескольким показателям качества воды)
IV	Районы территории государственных заповедников и национальных парков; водоемы и водотоки, являющиеся уникальными природными образованиями	Незагрязненные участки водоемов и водотоков

* Пункты категории I располагают на средних и больших водоемах и водотоках (по ГОСТу 17.1.1.02—77 [13]), имеющих важное народнохозяйственное значение.

** В соответствии с ГОСТом 17.1.2.04—77 [14] к группе особо ценных видов промысловых организмов относятся виды, дающие продукцию особой ценности вне зависимости от масштабов и наличия промысла в данном водном объекте.

*** Классификация водотоков по их площади водосбора и водоемов по их площади и объему воды в них представлены в ГОСТе 17.1.1.02—77 [13].

4.3.6. Установление периодичности проведения наблюдений

Периодичность проведения наблюдений и программы работ в пунктах ОГСНК устанавливают в соответствии с категорией пункта [25].

Наблюдения за гидрохимическими и гидробиологическими показателями по обязательной программе на большинстве водотоков проводят 7 раз в году:

- во время половодья — на его подъеме, пике и спаде;
- во время летней межени — при наименьшем расходе и при прохождении дождевого паводка;
- осенью перед ледоставом;
- во время зимней межени.

На отдельных водотоках в зависимости от особенностей их водного режима периодичность наблюдений по обязательной программе может отличаться от указанной для большинства водотоков:

- на водотоках с длительным половодьем (больше месяца) число наблюдений увеличивается до 8 в год (пробы отбирают на подъеме, пике, в начале и конце спада половодья);
- на водотоках с устойчивой летней меженью, где осенний подъем воды выражен слабо, число наблюдений снижается до 5—6 в год;
- на временных водотоках число наблюдений уменьшается до 3—4 в год;
- на водотоках, характеризующихся паводочным режимом в течение всего года, число наблюдений и контроля должно быть не менее 8 в год;
- на водотоках, расположенных в горных районах, число наблюдений за год может колебаться от 4 до 11 и определяться типом водотока в соответствии с Временными инструкциями [6].

Наблюдения по обязательной программе на водоемах проводят при следующих гидрологических ситуациях:

- зимой при наиболее низком уровне и наибольшей толщине ледяного покрова;
- в начале весеннего наполнения водоема;
- в период максимального заполнения (при наибольшем уровне);
- при наиболее низком уровне в летне-осенний период.

В пунктах категорий I—III наблюдения по гидробиологическим показателям рекомендуется проводить ежемесячно по сокращенной программе и ежеквартально по полной программе. При этом в пунктах категории III ежемесячные наблюдения по сокращенной программе проводятся в вегетационный период. В пунктах категории IV наблюдения по гидробиологическим показателям рекомендуется проводить ежеквартально (по полной программе) [25].

При отсутствии возможности проведения наблюдений по гидробиологическим показателям в указанные выше сроки следует проводить их в наиболее показательные для оценки состояния водных объектов сроки. Ими являются начало, середина и конец вегетационного периода, что соответствует окончанию весеннего половодья, периоду летней межени и предшествующему ледоставу времени.

Таблица 4.2

Состав программ наблюдений за качеством поверхностных вод по гидрохимическим показателям

Показатель	Единица измерения	Программа			
		обязательная	сокращенная 1	сокращенная 2	сокращенная 3
Расход воды (на водотоках)	м ³ /с	+	+	+	+
Скорость течения воды (на водотоках) ¹	м/с	+	—	—	+
Уровень воды (на водоемах)	м	+	+	+	+
Визуальные наблюдения		+	+	+	+
Температура	°С	+	+	+	+
Цветность	град	+	—	—	—
Прозрачность	см	+	—	—	—
Запах	баллы	+	—	—	—
Кислород	мг/дм ³	+	+	+	+
Диоксид углерода	мг/дм ³	+	—	—	—
Взвешенные вещества	мг/дм ³	+	—	+	+
Водородный показатель (рН)		+	—	+	+
Окислительно-восстановительный потенциал (Еh)	мВ	+	—	—	—
Удельная электрическая проводимость (κ)	См/м	—	+	+	—
Хлориды (Сl ⁻) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Сульфаты (SO ₄ ²⁻) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Гидрокарбонаты (НСО ₃ ⁻) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Кальций (Са ²⁺) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Магний (Mg ²⁺) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Натрий (Na ⁺) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Калий (K ⁺) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Сумма ионов (Σи) ^{2,4}	мг/дм ³	+	—	—	—
Аммонийный азот (NH ₄ ⁺) ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Нитритный азот (NO ₂ ⁻) ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Нитратный азот (NO ₃) ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Минеральный фосфор (PO ₄ ³⁻) ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Железо общее ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Кремний ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
БПК ₅ (молекулярный кислород)	мг/дм ³	+	—	+	+
ХПК (атомарный кислород)	мг/дм ³	+	—	+	+
Нефтепродукты ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—

Показатель	Единица измерения	Программа			
		обязательная	сокращенная 1	сокращенная 2	сокращенная 3
СПАВ ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Фенолы (летучие) ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Пестициды ⁴	мг/дм ³	+	—	—	—
Тяжелые металлы ^{3,4}	мг/дм ³	+	—	+	+
Загрязняющие вещества ^{3,4,6}	мг/дм ³	—	—	+	+

¹ Сведения о скорости течения воды представляют в случае совмещения отбора проб и опорных измерений расходов воды.

² В случае наличия ниже источника загрязнения нескольких створов концентрация главных ионов и суммы ионов измеряют только в первом после сброса сточных вод створе.

³ Перечень тяжелых металлов и загрязняющих веществ, характерных для воды данного пункта, которые должны определяться по сокращенным программам 2 и 3, устанавливают на основании данных о химическом составе сбрасываемых в районе пункта наблюдения за химическим составом сточных вод и предварительных обследований водного объекта.

⁴ К характерным загрязняющим веществам могут относиться и главные ионы, биогенные вещества, широко распространенные специфические загрязняющие вещества. В таком случае эти компоненты определяют по сокращенным программам 2 или (и) 3.

⁵ В первом после выпуска сточных вод створе ежедневно проводят наблюдения по сокращенной программе 1 и отбор проб воды в объеме не менее 5 л для хранения в течение 5 сут на случай необходимости проведения анализа при чрезвычайных обстоятельствах (заморные явления, гибель рыбы и других водных организмов, аварийные сбросы загрязняющих веществ).

⁶ По сокращенной программе 3 определяют все характерные для данного пункта наблюдений загрязняющие вещества, по сокращенной программе 2—2—3 наиболее характерные.

В течение зимнего периода по возможности осуществляют одну гидробиологическую съемку, так как состояние водных организмов, их количественный и качественный состав в этот период являются важными показателями степени загрязненности водоема или водотока.

4.3.7. Программы наблюдений

Изучение гидрохимического режима и качества поверхностных вод проводят по отдельным видам программ в установленные в соответствии с категорией пункта сроки.

Состав обязательной и сокращенной программ наблюдений за качеством поверхностных вод представлен в табл. 4.2.

На первом этапе работ при формировании программы наблюдений может быть использован ориентировочный перечень загрязняющих веществ, который уточняют по результатам обследований участка водного объекта [25].

Таблица 4.3

Состав программ наблюдений за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям [11, 31]

Показатель	Единица измерения	Программы	
		полная	сокращенная
Фитопланктон			
Общая численность клеток	10^3 кл./см ³	+	+
Общее число видов		+	+
Общая биомасса	мг/дм ³	+	
Численность основных групп	10^3 кл./см ³	+	
Биомасса основных групп	мг/дм ³	+	
Число видов в группе			
Массовые виды;			
наименование		+	+
общая численность}	%	+	+
Виды-индикаторы сапробности:			
наименование		+	+
общая численность	10^3 кл./см ³	+	+
Зоопланктон			
Общая численность организмов	экз./м ³	+	+
Общая биомасса	мг/м ³		
Численность основных групп	экз./м ³	+	
Биомасса основных групп	мг/м ³	+	
Число видов в группе		+	+
Массовые виды			
наименование		+	+
общая численность	%	+	+
Виды-индикаторы сапробности:			
наименование		+	+
общая численность	%	+	+
Зообентос			
Общая численность	экз./м ²	+	+
Общее число видов		+	—
Количество групп по стандартной разборке		+	+
Число видов в группе		+	+
Численность основных групп	экз./м ³	+	+
Биомасса основных групп	г/м ²	+	

Показатель	Единица измерения	Программы	
		полная	сокращенная
Массовые виды:			
наименование		+	
общая численность	%	+	+
Виды-индикаторы сапробности:			
наименование		+	+
общая численность	%	+	+
сапробность		+	+
Перифитон			
Общее число видов		+	+
Частота встречаемости		+	+
Сапробность		+	+
Общее количество бактерии	10 ⁶ кл./см ³	+	
Количество сапрофитных бактерий	10 ³ кл./см ³	+	
Отношение общего количества бактерий к количеству сапрофитных бактерий		+	
По интенсивности фотосинтеза фитопланктона и деструкции органического вещества			
Интенсивность фотосинтеза	мг/(дм ³ ·сут)	+	
Потребность углерода	мг/(дм ³ ·сут)	+	
Деструкция органического вещества, ((по O ₂))	мг/(дм ³ ·сут)	+	
Отношение интенсивности фотосинтеза к деструкции органического вещества		+	
Содержание хлорофилла	мкг/дм ³	+	
Макрофиты			
Проективное покрытие опытной площадки (100 м ²)		+	
Характер распространения растительности		+	
Общее число видов		+	
Преобладающие виды:			
наименование		+	
проективное покрытие		+	
фонофаза		+	
аномальные признаки		+	

Полная программа наблюдений по гидробиологическим показателям предусматривает определение показателей, указанных в табл. 4.3.

4.4. ПРОВЕДЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ НА ВОДОЕМАХ И ВОДОТОКАХ

Пункты специальных наблюдений и исследований организуют на водоемах и водотоках в соответствии с их целевым назначением. В них сетевыми подразделениями под руководством научно-исследовательских учреждений проводят работы, результаты которых используются для решения специальных задач.

Роль специальных наблюдений и исследований важна как для обоснования системы наблюдений за качеством поверхностных вод, так и для решения специальных задач. Например, для прогнозирования изменений гидрохимического режима и качества воды водных объектов необходимо знать закономерности природных процессов, распространение и формы миграции загрязняющих веществ, их превращений и т. д.

Выбор пунктов и створов на водных объектах, перечень определяемых компонентов химического состава и показателей качества воды, сроки проведения наблюдений и исследований регламентируются специальными программами, определяемыми нормативно-техническими документами [7—10, 15, 16].

В качестве примера опишем проведение наблюдений при изучении процессов самоочищения водных объектов.

Наблюдения за загрязненностью с учетом процессов самоочищения проводят на отдельных участках особо загрязненных одного-двух водных объектов. Главными критериями при выборе участка наблюдений являются его репрезентативность и наличие достаточно высокой концентрации загрязняющих веществ, систематически превышающей ПДК и позволяющей проследить процессы превращения (распада) этих веществ в воде водного объекта.

Изучение процессов самоочищения проводят в загрязненной зоне водного объекта, где в связи с поступлением загрязняющих веществ нарушаются естественные биохимические процессы и концентрация загрязняющих веществ по санитарным и другим показателям превышает установленные нормы. Снижение концентрации загрязняющих веществ происходит главным образом за счет процессов смешения и разбавления сточных вод водой водного объекта и за счет процессов превращения (распада) загрязняющих веществ.

Главные створы выбирают так же, как и пункты режимных наблюдений: фоновый створ, створ в устье притока или выпуска сточных вод, контрольный створ ниже всех источников загрязнения и замыкающий створ, расположенный на нижней границе участка наблюдений, которая определяется конкретно местными

условиями водного объекта и стабильностью в воде загрязняющих веществ. Этот створ характеризуется полным самоочищением водного объекта от загрязняющих веществ, поскольку концентрация этих веществ не превышает предельно допустимых.

Ниже источника загрязнения между главным контрольным и замыкающим створами должно быть намечено еще несколько створов, которые устанавливаются в зависимости от задач наблюдений, местных условий и химического состава загрязняющих веществ и располагают ниже выпуска сточных вод с последовательно увеличивающимся расстоянием между ними.

Опыт проведения подобных работ показал, что количество створов на участке ниже выпуска сточных вод должно составлять 6—9. В случае наличия на исследуемом участке боковых притоков устанавливаются дополнительные створы выше и ниже притока и в его устье [24].

При проведении наблюдений по специализированной программе обычно изучают превращение (распад) тех загрязняющих веществ, которые в данных условиях являются наиболее характерными и опасными. Наряду с ними в пробах воды и донных отложениях определяют общие показатели загрязненности воды (растворенный кислород, БПК_{полн}, ХПК), характеризующие условия и ход протекания процессов превращения (распада) главных выбранных загрязняющих веществ. Все остальные сбрасываемые загрязняющие вещества могут быть определены дополнительно для суждения об изменении общего уровня загрязненности воды на этом участке водного объекта по тому или иному лимитирующему показателю вредности. Отбор проб воды от створа к створу обязательно необходимо производить с учетом времени добегания воды. Для того чтобы в результате проведения наблюдений можно было установить степень влияния различных внешних условий на ход изменения концентрации загрязняющих веществ, а также для более обоснованного прогнозирования уровня загрязненности водного объекта при проведении отбора проб воды и донных отложений необходимо фиксировать такие показатели, как время суток и время добегания воды от створа к створу, скорость течения воды, расход воды в водном объекте и сточных вод, атмосферное давление, температура воды, значения рН и Eh, зарастаемость водного объекта, концентрация взвешенных веществ, цветность, запах, прозрачность воды [32].

Наблюдения за загрязненностью водных объектов с учетом процессов самоочищения необходимо проводить несколько раз в году в характерные фазы гидрологического и гидробиологического режима водного объекта. Необходимо провести съемки в период весеннего половодья, когда условия для самоочищения являются наиболее благоприятными, и во время летней и зимней межени при наиболее неблагоприятных условиях. Особенно важным является изучение в период межени.

Необходимым условием при проведении наблюдений за загрязненностью водных объектов с учетом процессов самоочищения яв-

ляется комплексность: гидрохимическим исследованиям должны сопутствовать гидрологические и гидробиологические.

Обязательным условием является также изучение загрязненности донных отложений. Пробы донных отложений отбирают во всех створах на каждой станции при отборе проб воды. В пробах донных отложений определяют загрязняющие вещества, характерные для данного участка водного объекта [24].

В результате исследований должен быть получен материал, количественно характеризующий процессы самоочищения типичных водных объектов, находящихся в различных физико-географических условиях, от наиболее характерных и опасных загрязняющих веществ. Последнее позволит прогнозировать уровень загрязненности водного объекта с учетом процессов самоочищения при разнообразных условиях.

4.5. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ (РЕКОГНОСЦИРОВОЧНЫЕ) НАБЛЮДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Проведению систематических режимных и специальных наблюдений должны предшествовать предварительные (рекогносцировочные) исследования водоемов и водотоков или их участков, заключающиеся в подробном изучении уже имеющихся материалов по гидрохимическому режиму и качеству воды этих водных объектов и материалов обследования этих водных объектов или их участков.

Целью предварительных исследований являются:

- выявление источников загрязнения и количества, состава и режима сброса сточных вод в изучаемый водный объект;
- определение створа гарантированного смешения природных и сточных вод и загрязненной зоны;
- определение расположения пунктов наблюдений, створов, вертикалей и горизонтов в них;
- выявление характерных для данного водного объекта загрязняющих веществ и биотопов;
- составление программы работ.

При проведении предварительных исследований на водотоках створы, вертикали и горизонты располагают так же, как и при проведении систематических наблюдений за качеством поверхностных вод с возможным увеличением их количества.

При проведении предварительных исследований на водоеме в месте организованного сброса сточных вод устанавливают ряд радиальных створов от места выпуска сточных вод. Вертикали на створах располагают таким образом, чтобы первые из них были на расстоянии 0,5 км от места выпуска сточных вод, последние — за пределами загрязненной зоны.

Принцип расположения вертикалей и горизонтов при проведении предварительных исследований на водоемах такой же, как и при проведении систематических режимных наблюдений за качеством поверхностных вод.

4.6. ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

Гидрохимические работы выполняют у водного объекта, на гидрологическом посту или станции и в стационарной лаборатории.

Для повышения качества получаемых результатов химического анализа воды гидрохимические работы по возможности следует выполнять в лабораторных условиях. Содержание некоторых компонентов химического состава воды быстро изменяется, поэтому их определение должно быть выполнено непосредственно у водного объекта.

Гидрохимические работы, выполняемые непосредственно у водного объекта, необходимо проводить в следующей последовательности:

- определение прозрачности и цвета воды;
- определение температуры воды;
- отбор проб воды на вертикалях и с соответствующего горизонта;
- наполнение водой соответствующих емкостей для определения значений рН, содержания растворенных в воде кислорода и диоксида углерода;
- фиксация растворенного в воде кислорода;
- определение значений рН;
- определение концентрации диоксида углерода или в случае его отсутствия — карбонатных ионов;
- наполнение водой емкостей для дальнейшего анализа в лаборатории;
- определение запаха воды;
- заполнение талона к каждой пробе воды.

На гидрологическом посту или станции должны быть выполнены следующие работы:

- наполнение водой кислородных склянок для определения значений БПК₅;
- растворение осадка в склянке с фиксированным кислородом и определение содержания растворенного в воде кислорода;
- проверка нормальности основных рабочих растворов для определения концентраций химических веществ;
- консервация проб воды (способы хранения и консервации проб воды для определения различных компонентов химического состава воды описаны в Руководстве [4]);
- подготовка и отправление проб воды в гидрохимическую лабораторию.

В гидрохимической лаборатории определяют все остальные компоненты химического состава воды, предусмотренные программой наблюдений, методами, описанными в различных руководствах, рекомендациях и указаниях [2, 4, 20, 24, 30, 31, 34, 35].

4.7. МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Вопросы методологии изучения донных отложений включают ряд разделов: требования к отбору и хранению проб донных отложений; методику лабораторных исследований донных отложений; методику анализа донных отложений.

4.7.1. Требования к отбору и хранению проб донных отложений

Наблюдения за загрязнением донных отложений проводят с целью оконтуривания зоны распространения отдельных загрязняющих веществ, определения характера и степени проникновения специфических загрязняющих веществ в донные отложения, изучения процессов самоочищения, расчета элементов баланса, для определения источников вторичного загрязнения и учета воздействия антропогенного фактора.

При наблюдениях за загрязнением донных отложений должен соблюдаться ряд требований [12, 17, 29].

1. Программу отбора составляют в зависимости от целей исследований. Проба донных отложений должна характеризовать водный объект или определенную часть его за определенный промежуток времени. Объем отобранной пробы должен быть достаточным для выполнения всех запланированных исследований. При изучении загрязненности их тяжелыми металлами объем пробы донных отложений должен быть не менее 1 дм³.

2. Место отбора проб донных отложений выбирают в соответствии с целями исследования на основании результатов предварительного обследования местности.

В водоемах и водотоках места отбора проб выбирают с учетом распределения донных отложений и закономерностей их перемещения. Отбор проб обязателен в местах, в которых донные отложения достигают максимального развития (места поступления сточных вод, зоны подпора боковых притоков и приплотинная часть в водохранилищах), а также в местах, где обмен загрязняющими веществами между водной массой и донными отложениями может характеризоваться экстремальными значениями (на судовом ходу, на участках водоемов с глубиной до 10 м, при ветровом перемешивании, на перекатах рек и др.).

На водотоках при необходимости определения влияния сброса сточных вод на степень загрязненности донных отложений пробы отбирают выше и ниже мест сброса сточных вод. На водотоках с быстрым течением пробы отбирают на участках с установившимся динамическим равновесием между взвешенными частицами и донными отложениями, где отсутствует смыв последних. Точки отбора проб приурочивают к скоростным вертикалям и отбору проб

воды. При неравномерном распределении крупности частиц по ширине русла пробы отбирают на каждой промерной вертикали.

На водоемах пробы отбирают в створе питающих их водотоков, в зоне сброса сточных вод, а также в зоне нижнего гидроузла или в районе истока реки или канала из исследуемого водоема.

Для оценки динамики содержания загрязняющих веществ в донных отложениях пробы отбирают на одном и том же участке дна водного объекта, точное место которого обозначают установкой буя, забивкой шпунта или определением азимута и расстояния от реперной точки створа на берегу.

3. На водотоках пробы донных отложений отбирают с интервалом, обеспечивающим возможность оценки степени загрязненности донных отложений в характерные фазы гидрологического режима водотоков.

На водоемах пробы отбирают с интервалом, соответствующим различным фазам гидрологического режима питающих их водотоков, сезонам года и динамике водных масс в водоеме.

4. Для отбора проб донных отложений используют различные способы в зависимости от характера и свойств донных отложений, загрязняющих веществ и от гидрологического режима водного объекта.

При распределении загрязняющего вещества в поверхностном слое донных отложений и для определения степени загрязненности дна пробы отбирают из поверхностного слоя донных отложений. В случае распределения веществ в толще донных отложений, что бывает характерным для тяжелых металлов, и при исследовании распределения загрязняющих веществ по годам пробы отбирают по слоям донных отложений. Одновременно необходимо производить отбор проб воды из придонного слоя для сравнения концентраций изучаемого вещества в воде и донных отложениях.

Для отбора проб применяют следующие системы пробоотборников: дночерпатели, драги, стратиметры и трубки различных конструкций. В зависимости от глубины водного объекта, характера и свойств донных отложений применяют ручной или механизированный способ отбора проб. Трубки и стратиметры должны обеспечить отбор проб без нарушения их стратификации и исключить влияние материала пробоотборника на загрязнение металлами пробы.

5. При хранении отобранного материала осуществляют операции, препятствующие изменению состава проб.

Некоторые показатели, изменяющиеся за небольшой промежуток времени (например, температура, значения рН и Eh), необходимо определять на месте отбора непосредственно после отбора пробы. При необходимости применяют консервирующие вещества в зависимости от перечня анализируемых загрязняющих веществ и свойств донных отложений, пробы хранят в охлажденном (от 0 до -3°C) или замороженном (до -20°C) состоянии.

Сосуды для хранения проб должны герметически закрываться. Для хранения проб могут быть использованы широкогорлые со-

суды из химически стойкого стекла или пластмасс типа тефлона и полиэтилена, полученных при высоком давлении, с герметически закрывающимися крышками или термосы. Сосуды для хранения проб перед заполнением должны быть тщательно подготовлены (вымыты, высушены, при необходимости заполнены инертным газом и т. д.).

Протокол отбора проб составляют на месте в соответствии с рекомендациями [11, 17].

4.7.2. Методика лабораторных исследований

Образцы донных отложений исследуют с помощью предложенного комплексного метода. Метод предусматривает получение и анализ из одного и того же образца донных отложений илового раствора и экстракционное извлечение подвижных форм загрязняющих веществ различными экстрагентами.

Лучшие результаты при получении иловых растворов дает метод отпрессовывания при давлении до 10 Мпа [23]. Применяемое оборудование позволяет проводить разовую загрузку в прибор 1 кг пробы донных отложений естественной влажности и получать при этом до 200—500 см³ илового раствора. С целью устранения загрязняющего влияния стальных деталей прибора для отпрессовывания на содержание тяжелых металлов в отжимаемом растворе прибор должен быть армирован органическим стеклом и тефлоном.

При отсутствии оборудования для отпрессовывания иловые растворы можно получить центрифугированием или фильтрацией. На центрифугах иловые растворы получают с помощью стаканчиков из стекла или пластмасс, органического стекла, полиэтилена. Недопустимо применение металлических стаканов. Фильтрацией иловые растворы можно получать на установках с применением давления или на вакуумных установках с использованием колбы Бунзена и воронки Бюхнера.

Экстракцию подвижных форм загрязняющих веществ из донных отложений проводят с применением различных экстрагентов. Выбор экстрагента зависит от формы нахождения загрязняющего вещества, которую необходимо выделить. Для определения легкоподвижной, поверхностно-сорбированной, обменной формы, не входящей во внутреннюю структуру твердых частиц, применяют раствор MgCl₂ с концентрацией 0,25 моль/дм³. При этом происходит замещение загрязняющих веществ на поверхности частиц донных отложений, переходящих в свою очередь в раствор. Минеральная подвижная форма, аморфные гидроксиды железа и марганца и сорбированные на них загрязняющие вещества выделяют экстракцией солянокислого гидроксилamina в концентрации 1 моль/дм³ в 25 %-ном растворе уксусной кислоты. Применение в качестве экстрагента раствора гидроксилamina позволяет оценить возможность перехода загрязняющих веществ из донных отложений в во-

ду при понижении окислительно-восстановительного потенциала, особенно при создании восстановительной обстановки.

Тяжелые металлы, связанные с органическим веществом донных отложений, извлекают раствором уксусной кислоты, имеющим концентрацию 1 моль/дм³, после 5-кратной обработки 30 %-ной перекисью водорода. Применение перекиси водорода позволяет получать количественные характеристики, необходимые для расчета масштаба процессов вторичного загрязнения при возникновении окислительной обстановки, когда происходит распад (разложение) органического вещества и как следствие переход в воду связанных с ним образовавшихся загрязняющих веществ.

Для извлечения подвижной формы загрязняющих веществ из донных отложений применяют различные виды экстрагентов, при этом разница в проведении операции состоит лишь в приготовлении раствора экстрагента.

В зависимости от предполагаемого содержания загрязняющих веществ в донных отложениях навеску для экстракции следует брать в пределах 5—50 г усредненной пробы с предварительно определенной влажностью. Соотношение по массе пробы донных отложений и раствора в пересчете на сухое вещество должно быть 1 : 20. Взятую навеску пробы донных отложений заливают раствором экстрагента и встряхивают в течение 4 ч. После отстаивания пробу отфильтровывают через фильтр с размером пор 0,45 мк или центрифугируют.

4.7.3. Методика анализа

Большинство растворов, получаемых после обработки донных отложений соответствующими реагентами, содержит органические вещества, часто в значительных концентрациях. Различные формы загрязняющих веществ могут быть связаны с органическим веществом так, что составляют более половины их общего содержания в пробе. Для выделения загрязняющих веществ из таких растворов с помощью хелатирующих комплексообразователей на ионообменных смолах или соосаждением необходим перевод их в ионную форму.

Применительно к атомно-абсорбционным методам определения тяжелых металлов в растворах, содержащих органические вещества, можно рекомендовать методику подготовки проб, предусматривающую перевод тяжелых металлов в ионную форму, их экстракционное извлечение из пробы с помощью комплексообразователей и одновременное увеличение концентрации определяемых металлов в исследуемой пробе.

Методика предусматривает экстракционное извлечение в хлороформ группы тяжелых металлов — меди, цинка, никеля, кобальта, свинца, кадмия, висмута, молибдена, хрома, марганца, железа, алюминия — в виде их комплексов с диэтилдитиокарбаминатом и 8-оксихинолином и последующее определение их с помощью атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

4.8. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ НА ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Лица, работающие на посту, гидрометеорологической станции, экспедиционном судне и в полевой гидрохимической лаборатории, должны быть ознакомлены с правилами техники безопасности. Пост, станция, судно, полевая лаборатория должны иметь специальные помещения для выполнения гидрохимических и гидробиологических работ первого дня, оборудованные в соответствии с требованиями техники безопасности и санитарными нормами [22, 27].

4.8.1. Общие требования

Запрещается:

- допускать к отбору проб воды и донных отложений лиц, не знающих правил работы на воде;
- хранить в рабочем помещении неиспользуемое оборудование, приборы, лишние предметы;
- использовать химическую посуду для хранения пищевых продуктов и приема пищи;
- работать без спецодежды.

Неукоснительно требуется:

- содержать рабочее место в чистоте и образцовом порядке;
- хранить реактивы и средства для отбора проб воды, донных отложений и лова гидробионтов в комплекте ПГХЛ и в специальных ящиках;
- иметь средства первой медицинской помощи и хранить их в специальной аптечке.

4.8.2. Правила работы на воде

При работе на водном объекте необходимо помнить следующее:

- наиболее опасными являются работы на водных объектах в период ледохода и неустойчивого ледостава;
- ответственность за безопасность работ на водном объекте несут наблюдатель поста, начальник гидрометеорологической станции и руководитель экспедиции;
- все посты, станции и экспедиционные суда и лодки должны быть снабжены необходимыми спасательными средствами и походными аптечками;
- выполняющий отбор проб воды и донных отложений должен уметь плавать и грести на лодке или плоту;

В случае аварии на воде необходимо сразу освободиться от лишних предметов и одежды, держаться за опрокинутую лодку и вместе с ней плыть к берегу; нельзя плыть от опрокинутой лодки к берегу, забираться на подошедшую спасательную лодку

следует только с кормы, а не с борта во избежание ее опрокидывания.

Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории — правила обращения с кислотами и щелочами, правила работы со стеклянной посудой, оборудованием, электроприборами — приведены в главе 2 [11].

4.9. ОБРАБОТКА И ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Обработку и обобщение результатов наблюдений за качеством поверхностных вод осуществляют в формах, предусмотренных нормативно-техническими документами по проведению наблюдений.

При обобщении материалов наблюдений оценку качества воды водоемов и водотоков по гидрохимическим показателям выполняют путем сопоставления результатов измерений наблюдаемых показателей качества воды в отдельных пунктах с нормами качества воды, по гидробиологическим показателям — сопоставлением результатов измерений наблюдаемых компонентов в отдельных пунктах с соответствующими значениями, приведенными в ГОСТе [18].

Вся получаемая на сети ОГСНК информация по степени срочности делится на три вида:

— экстренная информация, которая содержит сведения о резких изменениях уровня загрязненности и передается немедленно;

— оперативная информация, которая содержит обобщенную характеристику результатов наблюдений и контроля за месяц;

— режимная информация, которая содержит обобщенную характеристику результатов наблюдений за год.

Последние два вида информации передают в учреждения и организации по мере ее накопления за соответствующий период. Порядок, сроки и форма передачи сведений о качестве поверхностных вод установлены специальными инструкциями.

Обработка результатов наблюдений является важным этапом любого исследования. От методов обработки накопленного материала во многом зависит успех всей работы и ее практическая ценность. Привлечение математического аппарата и вычислительной техники позволяет установить математические зависимости, по которым определенной достоверностью можно прогнозировать изучаемый процесс при различных заданных условиях. Для характеристики изменения компонентов химического состава воды, в том числе и уровня загрязненности водного объекта или его самоочищающей способности, очень перспективным является привлечение таких объективных методов, как методы математической статистики. В зависимости от объема накопленной информации и подробности проведенных наблюдений методы обработки

результатов могут быть различными. При достаточно длинных временных рядах наблюдений на водных объектах для обработки и обобщения гидрохимической информации привлекают вычислительную технику, для чего разрабатываются специальные программы [36]. С помощью этих программ рассчитывают:

1) средние многолетние значения концентраций консервативных компонентов химического состава воды в заданном пункте за исследуемый период, к которым относятся:

— средние арифметические (\bar{c}), средние взвешенные по стоку ($\bar{c}_{взв}$) и медианные значения концентраций главных ионов и минерализации;

— максимальные и минимальные концентрации главных ионов и минерализации воды за весь период наблюдений и их отношение ($C_{\max} : C_{\min}$);

— средние квадратические отклонения (σ) и коэффициенты вариаций (C_v) рядов исходных концентраций главных ионов и минерализации воды;

— относительный ионный состав воды в процентах количества вещества эквивалентов, рассчитанный по взвешенным по стоку концентрациям;

2) ионный сток и сток других химических веществ за исследуемый период. При этом следует обратить внимание:

— на особенности вычисления R_u прямым и корреляционным методами;

— на сравнение результатов вычислений R_u прямым и корреляционным методами;

— на оценку точности вычисления R_u при помощи разрежения длинных внутригодовых рядов концентраций и с использованием статистических методов.

Исходя из этого рассмотрим несколько методов обработки гидрохимической информации [32].

4.9.1. Изменение концентрации консервативных и неконсервативных компонентов химического состава воды водных объектов

Консервативными компонентами химического состава воды называют такие химические вещества, которые в течение длительного периода времени (месяцы, несколько лет) не изменяют или почти не изменяют своего состава и концентрации за счет химических и гидробиологических процессов. К ним в первую очередь необходимо отнести минерализацию воды и главные ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . В эту группу можно включить и такие ионы, как Sr^{2+} , Li^+ , F^- , и некоторые другие, содержащиеся в воде в малой концентрации.

Рассмотрим изменение во времени и пространстве концентраций консервативных и неконсервативных компонентов химического состава водных объектов. При этом могут быть решены следующие задачи:

— оценка изменения концентрации в контрольном (c_k) и фоновом (c_f) створах в течение одного года, т. е. $c_k=f(t)$, $c_f=f(t)$, где t — время;

— то же в течение ряда лет;

— оценка изменения концентрации во всех контрольных створах по длине водного объекта (по течению воды) в течение одного года;

— то же в течение ряда лет;

— определение связи минерализации ($\sum u$) и расходов воды (Q) реки, т. е. $\sum u=f(Q)$;

— определение зависимости изменения концентрации отдельных ионов от минерализации воды, т. е. $c_u=f(\sum u)$;

— определение зависимости электрической проводимости (κ) от минерализации и ионного состава воды водного объекта, т. е. $\kappa=f(\sum u)$ или $\sum u=f(\kappa)$;

— определение неоднородности химического состава воды по живому сечению, акватории и длине водного объекта;

— оценка изменения уровня загрязненности водного объекта под влиянием притока или выпуска сточных вод;

— оценка изменения концентраций неконсервативных компонентов в воде водного объекта по его длине (по течению воды) в зависимости от гидродинамических условий;

— то же и от температуры воды.

Все полученные результаты химического анализа проб воды должны быть представлены в виде таблиц.

Такие таблицы составляют для каждого створа в отдельности: для фонового створа, для створа в устье притока или выпуска сточных вод и для контрольного створа. Результаты химического анализа воды помещают в таблице в хронологическом порядке в течение всего периода наблюдений в данном пункте.

По данным таблиц результатов химического анализа воды строят графики изменения концентрации главных ионов и минерализации воды в каждом створе данного пункта в течение всего года (см. рис. 1 прил. к главе 4). Точно так же поступают и с концентрациями неконсервативных компонентов. Одновременно на график изменения концентрации главных ионов и минерализации воды наносят гидрограф, показывающий изменение расходов воды в течение всего года.

Для наглядного представления об изменениях концентраций главных ионов, минерализации воды и неконсервативных компонентов химического состава воды водного объекта в течение ряда лет результаты химического анализа, полученные за эти годы в каждом створе, наносят на график.

Для изучения гидрохимического режима водного объекта по его длине (по направлению течения воды) обычно размещают несколько пунктов наблюдений. Если результаты наблюдений, полученные в нескольких пунктах в одно и то же время, а еще лучше с учетом времени добегаания воды от пункта к пункту, нанести на график с осями координат: концентрация главных ионов и ми-

нерализация неконсервативных компонентов и расстояние по длине водного объекта, то можно получить наглядное представление об изменении их по длине водного объекта. То же самое следует сделать для всех сроков наблюдений в течение всего года или ряда лет, как это показано на рис. 2 и 3 прил. к главе 4 [21, с. 323—324]. На таких графиках наглядно видно влияние каждого притока или выпуска сточных вод на изменение концентрации консервативных и неконсервативных компонентов химического состава воды водного объекта по его длине в разные периоды (см. рис. 1 прил. к главе 4).

Тесная связь гидрохимического и водного режима, выражающаяся в синхронном, но обратном направленном изменении минерализации ($\sum u$) и расходов (Q) воды, дает основание установить количественную связь между этими двумя величинами, т. е. представить сумму ионов $\sum u$ как функцию расходов воды Q ($\sum u = f(Q)$). Графики, составленные для ряда рек, подтверждают возможность установления такой связи, особенно для небольших рек. Графически эта связь выражается кривой, ветви которой приближаются к осям координат, т. е. кривой гиперболического вида (см. рис. 4 прил. к главе 4) [1, рис. 68].

Участие в питании реки водных масс разного происхождения, объем которых меняется в течение года, отражается не только на минерализации воды, но и на соотношении между ионами. Амплитуда колебаний ионного состава зависит от неоднородности состава почв и пород, слагающих бассейн реки, и, следовательно, от различия состава склоновых, почвенных, грунтовых и подземных вод. Для большинства рек связь между концентрацией отдельных ионов c_u и их суммой имеет форму прямой линии, как это изображено на рис. 5 прил. к главе 4 [1, с. 249].

Установление связи $c_u = f(\sum u)$ представляет интерес для приближенных расчетов концентраций отдельных ионов и их суммы по известной концентрации одного из ионов [1, с. 250].

В Методических указаниях [25] рекомендуется, чтобы во всех пунктах и створах определялась электрическая проводимость воды. Это очень важный показатель качества воды, который может в дальнейшем сократить программу наблюдений за изменением главных ионов и минерализации воды. Электрическая проводимость природной воды зависит от концентрации растворенных в ней электролитов: чем больше концентрация ионов в ней, тем больше ее электрическая проводимость. Но для природных вод разных типов не существует однозначной зависимости между электрической проводимостью и природной воды от суммы ионов $\sum u$ и вследствие различий в эквивалентных электрических проводимостях и неодинакового изменения электрической проводимости при изменении концентрации ионов. Поэтому необходимо установить для каждого водного объекта количественную зависимость κ от $\sum u$, для чего на график с координатами $\sum u$ и κ надо нанести их значения. Эта связь выражается прямой линией, выходящей из начала координат под различным углом наклона, зависящим от относитель-

ного состава воды и минерализации (см. рис. 6 прил. к главе 4) [21, с. 216].

В связи с тем что в каждом створе располагаются несколько вертикалей, по результатам наблюдений на них можно проследить неоднородность химического состава воды по ширине водного объекта, обусловленную впадением в него притока или сброса сточных вод. Определение неоднородности химического состава воды по живому сечению водного объекта поможет найти створ полного смешения и правильно расположить вертикали на створе, т. е. так, чтобы отбор проб воды на них отражал истинный химический состав воды в данном пункте и створе, что даст возможность правильно выбрать точку водозабора для водопотребителей.

Примеры неоднородности химического состава воды водных объектов по их живому сечению и акватории приведены на рис. 7, 8, 10 прил. к главе 4 [21].

Неоднородность химического состава воды по живому сечению водного объекта можно определять по изменению электрической проводимости воды, если есть достаточное различие в минерализации воды притока и самого водного объекта, или по одному из консервативных ионов (например, Cl^- , SO_4^{2-}), если имеется значительная разница в их концентрациях в воде притока и данного водного объекта, или по содержанию взвешенных веществ в их воде и др.

4.9.2. Изменение уровня загрязненности водных объектов

В связи с тем что уровень загрязненности водных объектов сильно зависит от целого ряда факторов и в первую очередь от режима поступления воды притока или сброса сточных вод, от расходов и температуры воды, решение различных задач возможно лишь при сопоставимых условиях.

Для загрязненных участков с целью получения сопоставимых данных, согласно существующим санитарным правилам контроля загрязненности водных объектов, все результаты должны быть пересчитаны на наиболее «критические» условия водного режима, в частности на минимальный расход воды 95 %-ной обеспеченности. В связи с тем что для неконсервативных компонентов определение критических условий водного режима и получение соответствующих расчетных данных невозможно без учета изменений температуры водной среды, целесообразно, помимо обычного минимального расхода 95 %-ной обеспеченности, выделять также обеспеченный на 95 % средний месячный расход воды для холодного периода года.

Наиболее точен пересчет концентраций неконсервативных компонентов на указанные обеспеченные минимальные расходы воды по зависимости $c_k = f(Q, T)$, где T — температура воды. При этом за расчетную концентрацию c_k , характеризующую годовой уровень загрязненности воды в контрольном створе, берут наи-

большее из пересчитанных на минимальные обеспеченные расходы (Q' и $Q'_{зим}$) значения концентраций. Если такие зависимости установить не удастся, то для пересчета данных гидрохимических наблюдений на критические условия можно воспользоваться формулами, приведенными в работе М. Н. Тарасова и др. [32].

Для сравнения уровня загрязненности водного объекта используют следующую характеристику:

$$W = c_k / c_{ПДК},$$

т. е. кратность превышения ПДК, где c_k — годовая расчетная концентрация загрязняющего вещества в контрольном створе при минимальных расходах 95 %-ной обеспеченности, мг/дм³; $c_{ПДК}$ — предельно допустимая концентрация, мг/дм³.

Для наглядного представления влияния притока или сброса сточных вод на изменение концентраций загрязняющих веществ в воде водного объекта строят диаграммы по результатам наблюдений или по данным пересчета на минимальный расход 95 %-ной обеспеченности за какой-либо год или ряд лет (см. рис. 17 прил. к главе 4). Из рис. 17 видно, что наиболее характерными загрязняющими веществами являются нефтепродукты, СПАВ, органические вещества (по перманганатной окисляемости и БПК₅). Из него также следует, что загрязненность водного объекта и в фоновом створе достаточно велика. Разность между длинами сторон прямоугольников b и a характеризует влияние притока или сброса сточных вод на водный объект.

В случае когда количество поступающих со сточными водами или с водой притока загрязняющих веществ относительно постоянно, влияние притока или сброса сточных вод на загрязненность водного объекта y (%) можно определить по уравнению

$$y = \frac{c_k - c_{ф}}{c_k} \cdot 100 = f(Q),$$

где $c_{ф}$ — концентрация загрязняющего вещества в фоновом створе; c_k и $c_{ф}$ в мг/дм³.

Оценка изменения концентрации неконсервативных компонентов химического состава воды водного объекта в зависимости от гидродинамических условий и температуры воды может быть дана методом множественной корреляции, как это описано в работе М. Н. Тарасова и др. [32].

4.10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ, ПРОВОДИМЫХ ПО ПРОГРАММЕ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ СЕТИ

Главной задачей наблюдений по программе специализированной сети является изучение самоочищающей способности водного объекта для установления закономерностей процессов превращения загрязняющих веществ и получения количественных характеристик процессов: коэффициентов скорости самоочищения, степени

самоочищения, перерабатывающей способности водного объекта или его участка по отношению к неконсервативным компонентам химического состава воды.

Количественные характеристики процессов, протекающих в воде и донных отложениях водных объектов, необходимы для разработки прогноза изменения уровня загрязненности на любые заданные условия (проектная нагрузка загрязняющими веществами водного объекта, минимальный расход 95 %-ной обеспеченности, температура холодного и теплого периодов года и др.).

Исходное уравнение, используемое для расчета уровня загрязненности водного объекта с учетом процессов самоочищения при стационарном режиме поступления сточных вод, имеет вид:

для определения концентрации неконсервативного компонента ниже контрольного створа

$$c_x = c_k \exp(-K_1 \tau_x),$$

где c_x — концентрация компонента в створе x , мг/дм³, c_k — концентрация компонента в контрольном створе, мг/дм³; K_1 — суммарный коэффициент скорости самоочищения компонента на участке водного объекта ниже контрольного створа, полученный в результате наблюдений, проводимых по программе специализированной сети, сут⁻¹; τ_x — время добегания воды от контрольного створа до створа x , сут;

для определения концентрации компонента в зоне неполного смешения сточных вод с водой водного объекта

$$c_{xi} = \frac{c'_\phi a'_{x,i} Q'}{a_{x,i} Q' + q} \exp(-K_{1\phi} \tau_{\phi i}) + \frac{c_{ст} q}{a'_{x,i} Q' + q} \times \exp(-K_{1ст} \tau_{ст i})$$

или при

$$\frac{a_{xi} Q}{a_{xi} Q + q} > 0,90$$

$$c_{xi} = c'_\phi \exp(-K_{1\phi} \tau_{\phi i}) + \frac{c_{ст} q}{a_{xi} Q'} \exp(-K_{1ст} \tau_{ст i})$$

где c_{xi} — концентрация компонента в воде водного объекта в i -й точке створа x , мг/дм³; c_ϕ — концентрация компонента в фоновом створе, мг/дм³; a_{xi} — коэффициент, показывающий, какая часть расхода воды участвует в разбавлении сточных вод в i -й точке створа x ; $\tau_{\phi i}$ — время добегания воды от фонового створа до i -й точки в створе x , сут; $\tau_{ст i}$ — время добегания воды от места отбора проб воды в притоке или выпуске сточных вод до i -й точки в створе x , сут; Q' — задаваемый для расчета расход воды водного объекта, м³/с.

В уравнения входит коэффициент скорости самоочищения K_1 , который позволяет учитывать при расчетах уровня загрязненности процессы самоочищения. Очевидно, что расчеты уровня за-

грязненности осуществимы лишь при наличии значений K_1 . Поэтому первой задачей обработки результатов систематических наблюдений по программе специализированной сети является расчет этого коэффициента. Обычно с достаточной для практических целей точностью его можно рассчитать по результатам полевых наблюдений. В каждом случае он учитывает суммарные конкретные условия, имеющие место в момент проведения съемки. Поскольку значения K_1 являются функцией природных условий, то второй задачей обработки результатов систематических наблюдений является установление зависимости коэффициента скорости самоочищения от расходов воды, температуры, коэффициента турбулентной диффузии, адсорбции донных отложений, гидробиологических и микробиологических процессов.

Установлено, что благоприятные гидродинамические условия (высокая турбулентность при больших расходах и скоростях потока, небольшая глубина водного объекта и др.) могут интенсифицировать процессы самоочищения в 5—10 раз, повышение температуры воды на 10°C увеличивает скорость самоочищения в 1,6 раза.

В связи с этим для прогностических расчетов уровня загрязненности водного объекта с учетом процессов самоочищения, проводимых по вышеприведенным уравнениям, можно использовать значения K_1 , полученные по зависимости $K_1 = f(Q, T)$. Такая зависимость при наличии достаточно длинного ряда наблюдений на водном объекте ($n > 15$) может быть сравнительно легко установлена методом множественной корреляции. Методы расчета значений K_1 для различных компонентов химического состава воды разных водных объектов описаны в работе [32].

Для расчета и оценки самоочищающей способности водных объектов или их участков от специфических загрязняющих веществ (нефтепродукты, фенолы, СПАВ, органические вещества по окисляемости или БПК и др.) можно использовать приведенные ниже формулы.

Степень самоочищения (СС), выраженная в процентах убыли концентрации загрязняющего вещества относительно его первоначального значения:

$$CC = \frac{c_n - c_k}{c_n} \cdot 100,$$

где c_n и c_k — концентрации компонента соответственно в начальном и конечном створе участка, мг/дм³.

Перерабатывающая способность (ПС), выраженная в килограммах переработанного на участке неконсервативного компонента, проходящего через него в течение 1 ч:

$$ПС = (P_n - P_k) / \tau,$$

где P_n и P_k — часовая нагрузка соответственно в начальном и конечном створе участка, кг; τ — время добегаания воды между створами, ч.

Константа скорости (K_1) суммарного процесса уменьшения концентрации в воде загрязняющего вещества или показателя загрязненности, выраженная в сут⁻¹:

$$K_1 = (1/\tau) \ln (c_n/c_k).$$

Обозначения те же, что и в предыдущих формулах [24].

4.11. МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТОКА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ТЕРРИТОРИИ РЕЧНЫХ БАСЕЙНОВ В МОРЯ И ОКЕАНЫ

Результаты систематических гидрохимических наблюдений и контроля качества воды водных объектов позволяют рассчитать сток растворенных химических веществ с территории речных бассейнов в моря и океаны. Изучение стока растворенных химических веществ проводится с целью определения его количественных характеристик, имеющих широкое теоретическое и практическое значение: при прогнозировании гидрохимического режима и качества воды водных объектов с последующим их регулированием; при количественной оценке количества загрязняющих веществ, выносимых реками; при определении биологической продуктивности водоемов и водотоков; при составлении баланса химических веществ морей, озер, водохранилищ и речных бассейнов в целом.

Сток растворенных химических веществ подразделяют на сток минеральных и органических веществ. Первый делят на сток главных ионов (ионный сток), биогенных веществ и микроэлементов [10].

Для определения стока минеральных и органических веществ реками в озера, водохранилища, моря и океаны, применяют методы, рассмотренные ниже.

4.11.1 Методы расчета стока минеральных веществ

Эти методы относят к трем основным группам: прямые, корреляционные и косвенные.

4.11.1.1. Методы расчета ионного стока

Прямые методы. Для определения ионного стока за определенный период года или за год в целом необходимо минерализацию воды (или концентрацию иона) (суточную, месячную, сезонную, годовую) умножить на соответствующий водный сток (суточный, месячный, сезонный, годовой) [1, 3]:

$$R_{и} = AcQ \text{ или } R_{и} = cR_{в},$$

где $R_{и}$ — ионный сток, суточный, месячный, сезонный, годовой); A — коэффициент пропорциональности; c — минерализация (концентрация иона) воды; Q — расход воды; $R_{в}$ — водный сток.

Годовой ионный сток получают либо простым суммированием суточных, месячных или сезонных значений ионного стока, либо планиметрированием площади фигуры, заключенной между осями координат: ионный сток ($R_{и}$) и время (τ), и кривой, характеризующей изменение ионного стока ($R_{и}$) во времени (см. рис. 18 прил. к главе 4).

По минерализации воды (или концентрации иона) за один год строят график изменения минерализации (или концентрации иона) во времени, с которого снимают значение средней годовой или средней месячной минерализации. Умножение на соответствующее значение стока реки дает декадные или месячные значения ионного стока. Сумма последних характеризует годовой ионный сток.

Корреляционные методы. Эти методы позволяют вычислять как ежегодный, так и средний многолетний ионный сток. В основе методов лежит корреляционная зависимость между минерализацией или концентрацией отдельных главных ионов и расходов воды реки. Поэтому весь объем гидрологической и гидрохимической информации, полученный в результате наблюдений в каком-либо пункте реки, обрабатывают с целью определения этой зависимости. Установлено, что различным типам рек соответствуют разные виды зависимостей минерализации или концентраций главных ионов от расходов воды, аппроксимируемые уравнениями различных функций. Для минерализации и концентраций преобладающих главных ионов характерен один и тот же вид уравнений [33].

Вследствие сложного сочетания физико-географических условий формирования химического состава воды рек вид уравнений, представляющих наилучшим образом зависимость $\sum_{и} = f(Q)$, для каждой реки будет специфичен, в связи с чем в каждом конкретном случае возникает необходимость выбора оптимального вида уравнения. Опыт аппроксимации связей между минерализацией и концентрацией отдельных главных ионов показал, что имеют место следующие типы уравнений, наиболее часто наблюдаемые на практике:

степенная функция

$$\sum_{и} = aQ^{-a};$$

дробнолинейная функция

$$\sum_{и} = (aQ + b)/(cQ + a);$$

гиперболическая функция

$$\sum_{и} = a + b/Q;$$

показательная функция

$$\sum_{и} = a \exp(-bQ),$$

где a, b, c — числовые коэффициенты.

После получения уравнений регрессии $\Sigma_{и} = f(Q)$ решают обратную задачу и по имеющимся рядам средних месячных расходов определяют соответствующую им минерализацию или концентрацию отдельных главных ионов. Например,

$$\Sigma_{и_{jk}} = a + b/Q_{jk},$$

где jk — соответственно порядковый номер месяца и года.

Вычисленные по уравнениям средние месячные минерализация и концентрации отдельных главных ионов умножают на средние месячные расходы воды, в результате чего получают последовательный (от начала до конца исследуемого периода) ряд средних месячных значений ионного стока, которые суммируют за 12 месяцев, что дает годовой ионный сток, например:

$$R_{jk} = aQ_{jk} + b; \quad R_k = \sum_{j=1}^{12} (aQ_{jk} + b).$$

Кроме годового ионного стока определяют суммарный ионный сток и средний многолетний ионный сток за период.

4.11.1.2. Методы расчета стока микроэлементов

Прямой метод расчета стока микроэлементов рекомендуется применять при наличии результатов непосредственного определения концентраций микроэлементов в речной воде, используя формулу для расчета ионного стока:

$$R_m = W\bar{c},$$

где R_m — сток микроэлементов; W — объем водного стока; \bar{c} — средняя концентрация микроэлементов за расчетный период.

В связи с тем что концентрации микроэлементов изменяются в течение года в зависимости от расхода воды, расчет стока микроэлементов в году необходимо проводить отдельно в основные гидрологические периоды: межень и половодье. Сток микроэлементов за год получают суммированием их стока за эти периоды.

Расчет выполняют следующим образом. Сначала выписывают из гидрологического ежегодника средние месячные расходы воды по пункту гидрохимических наблюдений. При отсутствии сведений о расходах воды в данном пункте следует взять их по близлежащему пункту. Водный сток за год распределяют на характерные гидрологические фазы и объединяют в два периода: меженный (летняя и зимняя межень) и период половодья и паводков (весеннее половодье, паводки в летне-осенний период и в период зимних оттепелей). Водный сток рассчитывают помесячно, затем суммируют его по периодам. Далее рассчитывают средние арифметические концентрации микроэлементов отдельно в период половодья (паводки) и в период межени. Умножением средней концентрации на водный сток в каждый период получают сток микро-

элементов в этот период. Суммированием стоков по периодам получают сток микроэлементов за год.

Корреляционный метод расчета стока микроэлементов основан на использовании, как и при расчете ионного стока, зависимости концентраций микроэлементов от расхода воды. Сток рассчитывают умножением средней концентрации микроэлементов на водный сток за период. Сумма стоков за каждый период даст сток микроэлементов за год.

Косвенный метод расчета стока микроэлементов какой-либо неизученной реки заключается в следующем. Подбирают реку-аналог, изученную в отношении содержания микроэлементов и их стока, бассейн которой расположен примерно в тех же физико-географических условиях и сходных условиях антропогенного воздействия, что и неизученная река. Модули стока этих рек должны быть близки между собой. Затем экстраполируют сток микроэлементов реки-аналога на неизученную реку пропорционально водному стоку либо площади водосбора [10].

4.11.2. Методы расчета стока биогенных и органических веществ

Для расчета стока биогенных и органических веществ в годовом цикле выделяют периоды половодья и межени и по каждому из них проводят отдельные расчеты. По данным каждой гидрохимической съемки определяют среднюю арифметическую концентрацию вещества в сечении реки по формуле

$$\bar{c} = (1/n) \sum c_i,$$

где n — число проб в сечении водного объекта; c_i — концентрация вещества по данным i -й пробы; \bar{c} — средняя арифметическая концентрация вещества в сечении водного объекта.

Для каждого выделенного расчетного периода (половодье и межень) определяют среднюю арифметическую концентрацию вещества по формуле

$$\bar{c}_i = (1/N) \sum c_i,$$

где N — число гидрохимических съемок за расчетный период.

Общий сток определяют по формуле

$$R_{\text{г}} = \sum_{i=1}^m Q_i \bar{c}_i,$$

где m — число периодов; $R_{\text{г}}$ — сток вещества; Q_i — объем водного стока за i -й период; \bar{c}_i — средняя арифметическая концентрация вещества за i -й период.

За весь год сток вещества получают суммированием результатов расчета стоков вещества за оба периода [10].

Сложнее проводится расчет стока нефтепродуктов из-за неравномерного распределения их в потоке как по живому сечению,

так и по времени. Неравномерность распределения нефтепродуктов определяется многими факторами, которые можно разделить на две группы: факторы гидродинамического характера и факторы, определяемые физико-химическими особенностями самих нефтепродуктов.

К последней группе факторов относятся: разные плотности различных нефтепродуктов; наличие различных миграционных форм нефтепродуктов: растворенная, эмульгированная, адсорбированная на взвешенных веществах и пленочная; разная скорость самоочищения в различных точках сечения потока.

Расчет стока нефтепродуктов проводят отдельно для растворенных, эмульгированных и адсорбированных на взвешенных веществах и отдельно для пленочных нефтепродуктов. Расчет стока нефтепродуктов, мигрирующих в растворенной, эмульгированной и адсорбированной на взвешенных веществах формах, рекомендуется проводить в следующей последовательности:

- 1) по результатам каждой гидрохимической съемки подсчитывают среднюю арифметическую концентрацию нефтепродуктов в сечении водного объекта;

- 2) по средним концентрациям нефтепродуктов в сечении реки за одну съемку определяют среднюю арифметическую концентрацию нефтепродуктов за весь расчетный период;

- 3) сток нефтепродуктов рассчитывают умножением средней арифметической концентрации нефтепродуктов на объем водного стока за расчетный период.

Расчет стока пленочных нефтепродуктов следует проводить только в тех случаях, когда доля пленочных нефтепродуктов в стоке превышает погрешность аналитического определения нефтепродуктов и погрешность гидрологических измерений и расчетов. Вопрос о необходимости учета нефтепродуктов в виде пленки решают на основании уже накопленных данных о соотношении пленочных нефтепродуктов с другими формами миграции.

Предлагается следующая последовательность расчета:

- 1) отдельно по данным каждой гидрохимической съемки определяют среднюю арифметическую концентрацию нефтепродуктов в пленочном состоянии и выражают ее в мг/м²;

- 2) затем рассчитывают среднюю арифметическую концентрацию нефтепродуктов в пленке за расчетный период (например, год);

- 3) сток нефтепродуктов в пленочном состоянии определяют умножением средней арифметической концентрации нефтепродуктов на единицу площади на площадь зеркала водного объекта, прошедшую через створ в течение расчетного периода (например, год) [32].

ГЛАВА 5

СИСТЕМА СБОРА, ХРАНЕНИЯ, ПОИСКА И ОБРАБОТКИ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

5.1. СТРУКТУРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ПОТОКОВ

Потоки гидрохимической информации имеют место при реализации двух видов программы: программы Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды (ОГСНК) и программы Государственного водного кадастра (ГВК) (рис. 5.1 и 5.2).

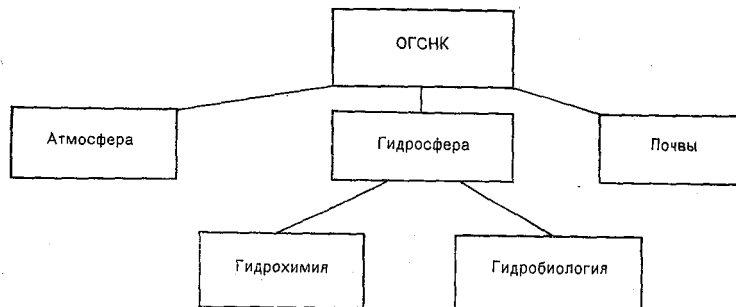


Рис. 5.1. Общая структура потоков информации ОГСНК.



Рис. 5.2. Общая структура потоков информации ГВК.

ОГСНК — программа, предусматривающая в основном комплексное изучение загрязненности всех сред, в том числе и поверхностных вод суши. Главная функция гидрохимической сети ОГСНК — наблюдения за качеством поверхностных вод [2].

ГВК — программа, направленная на комплексное изучение всех типов природных вод по количественным и качественным показателям; главная функция — ведение систематизированного, постоянно пополняемого и при необходимости уточняемого свода сведений о водных объектах, составляющих единый государственный водный фонд, режиме, качестве и использовании природных

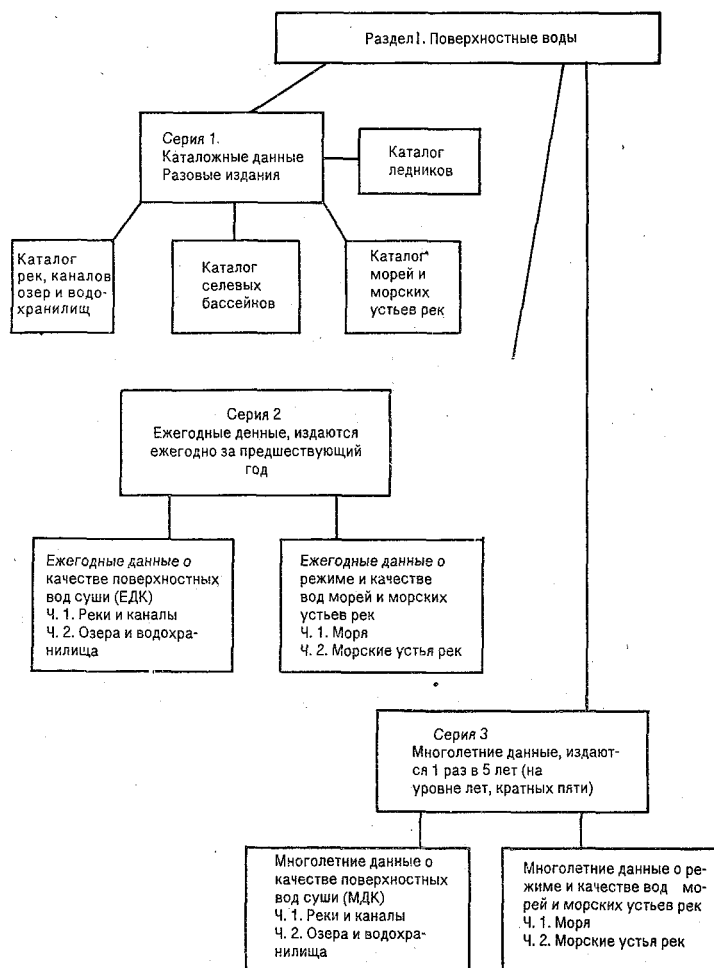


Рис. 5.3. Структура публикуемой части ГВК по качеству поверхностных вод и периодичность изданий. Средняя линия, идущая от „раздела I“, должна заканчиваться у „серии 2“.

вод, а также о водопользователях и водопотребителях. Материалы ГВК являются официальными государственными данными [3].

К публикуемой части ГВК относятся данные, наиболее часто используемые различными организациями и учреждениями при решении разнообразных задач. В изданиях ГВК приводятся основные сведения о водных объектах, водопользователях и водопотребителях, ресурсах поверхностных и подземных вод, данные регулярных наблюдений за режимом, качеством и использованием природных вод, водных балансах, а также данные об использовании воды по отраслям народного хозяйства.

Структура публикуемой части ГВК по качеству поверхностных вод суши и периодичность изданий представлены на рис. 5.3.

5.2. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА (АИС «ГИДРОХИМИЯ»)

5.2.1. Качество поверхностных вод. Организационная и функциональная структура АИС «Гидрохимия»

В организационной структуре АИС «Гидрохимия», которая реализована в Гидрохимическом институте (ГХИ) (рис. 5.4), имеются блоки Куратор, Исполнитель, Архив и Вычислитель.

АИС «Гидрохимия» удовлетворяет стандартные и нестандартные запросы: первые — это различного рода публикации, которые готовятся Исполнителем в ГХИ и центрах наблюдений за загрязненностью природной среды (ЦНЗПС), вторые — это исходные и обобщенные релевантные данные, выдаваемые потребителям гидрохимических данных по системе «запрос — ответ». Запрос на такие данные (рис. 5.4) поступает в адрес дирекции ГХИ и передается Куратору, который определяет, ординарен или неординарен запрос. В первом случае запрос передается Исполнителю, который дает Архиву заявку на необходимые данные, а Вычислителю — заявку на реализацию запроса на ЭВМ. Получив ответ от Вычислителя, Исполнитель осуществляет выборочный контроль и высылает релевантные данные на магнитной ленте (МЛ) или в виде распечаток Потребителю. Если запрос неординарен, Куратор разрабатывает новую технологию и передает ее Исполнителю или отказывается от запроса. Кроме того, Куратор функционально наращивает АИС «Гидрохимия», подготавливая прирост фонда используемых данных, повышая степень обработки и достоверности данных, степень автоматизации ручного труда и скорость выдачи требуемых данных по запросу. Исполнитель осуществляет накопление новых календарных секций фонда данных и каталогов (по методическим указаниям Куратора), запрашивает из Центра гидрометеорологических данных (ЦГМД) МЛ с данными смежных потоков ГВК, а также готовит публикации стандартных выходных форм ГВК по гидрохимии (совместно с ЦНЗПС).

Вычислитель реализует на ЭВМ стандартные и нестандартные запросы, поступившие от Исполнителя, и возвращает ему результаты вычислений в виде распечаток или МЛ.

Системой управляют Куратор и администрация ГХИ, воспринимающая методические указания от Всесоюзного научно-исследовательского института гидрометеорологической информации —

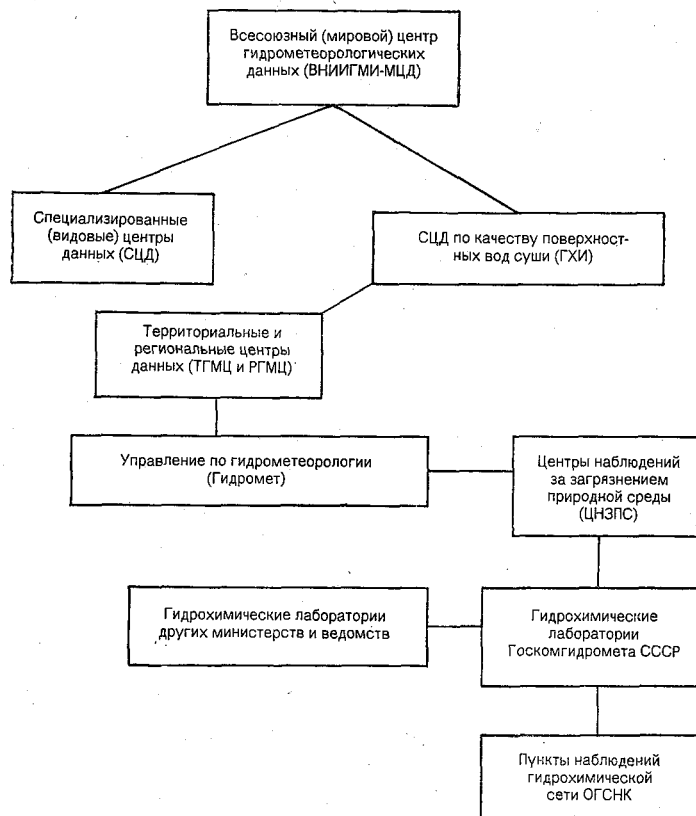


Рис. 5.4. Схема движения гидрохимических данных (качество поверхностных вод суши).

Мирового центра данных (ВНИИГМИ — МЦД) и административные указания от лиц, принимающих решения и находящихся в аппарате Госкомгидромета СССР и вышестоящих партийных, советских и административных органов.

Функциональная структура АИС «Гидрохимия» включает режимно-справочный банк данных по качеству поверхностных вод и внешние блоки, связанные с подготовкой стандартных и нестандартных форм публикации, оптимизацией ранее принятых проектных решений, поисками новых видов обработки гидрохимиче-

ских данных, в том числе комплексной обработки нескольких потоков информации ГВК.

Физически режимно-справочный банк данных составляется методическим, технологическим, информационным, программным, организационным и техническим обеспечением.

5.2.2. Методическое обеспечение АИС «Гидрохимия»

Методическое обеспечение включает научное обоснование принимаемых проектных решений относительно информационного фонда (его состав, способы кодирования, перенесения на технический носитель, контроля и корректуры, структурирования и хранения), выбранного комплекса технических средств, языкового и программного обеспечения, выходных форм автоматизированной системы и т. п.

В частности, АИС «Гидрохимия» в составе АИС ГВК первой очереди с 1985 г. выпускает стандартные формы публикации, выдает исходные данные по системе «запрос — ответ» и получает данные на МЛ от смежных потоков информации в рамках ГВК для проведения научно-исследовательских работ, имеющих целью поэтапное наращивание комплексности обрабатываемых данных и улучшение оценок качества поверхностных вод.

В качестве информационной базы принимаются данные таблиц «Химический состав воды», опубликованные в 1935—1975 гг. в гидрологических ежегодниках (ГЕ), и данные о загрязненности водных объектов, опубликованные в 1964—1978 гг. в ежеквартальных гидрохимических бюллетенях, а также текущие данные гидрохимической сети ОГСНК, поступающие с 1979 г. в специализированный центр обработки гидрохимической информации (СЦО ГХИ) в виде гидрохимических журналов с данными о загрязненности вод (ГХЗ). Ежеквартальные гидрохимические бюллетени публиковались с 1964 по 1983 г. включительно. С 1984 г. исходные данные публикуются в виде ежегодников (таблиц ЕДК) на основе машинных распечаток.

Измеренные данные хранятся без вычисленных характеристик и постоянных признаков. Последние собраны в каталогах постоянных характеристик (КПХ).

Ввиду актуальности задачи постоянного повышения надежности гидрохимических данных в подготовку включен синтаксический и логический контроль. Повышение эффективности контроля достигается за счет многократного дублирования проверки. При этом каждая процедура проверки строится на новой принципиальной основе, чем обеспечивается независимость проверки [4].

Информационные потоки (гидрохимические данные) об естественном гидрохимическом режиме и о режиме загрязненности обладают резко отличными параметрами. Поэтому приняты две схемы получения и хранения данных, два КПХ с отдельной выдачей этих данных по системе «запрос — ответ», чем также

обеспечивается минимум затрат на подготовку информационной базы и затрат на удовлетворение запросов.

Программное обеспечение содержит программные комплексы ввода, контроля и корректуры данных, их систематизации (структурирования) с получением двух баз гидрохимических данных в форматах языка описания данных (ЯОД), обеспечивающего их долговременное хранение в Госфонде СССР и поиск необходимых данных средствами Системы управления данными (СУД) Автоматизированной информационной системы обработки режимной информации (АИСОРИ). Этот набор программ определяется как специальное программное обеспечение банка данных.

Поиск релевантных данных осуществляется общим (для всех режимно-справочных банков) программным обеспечением, в качестве которого используется Система управления данными автоматизированных информационных систем обработки режимной информации (СУД АИСОРИ). Для подготовки стандартных форм публикаций используется внешнее математическое обеспечение АИС. Кроме того, в АИС «Гидрохимия» используются для научных целей другие алгоритмы и программные средства, относящиеся к внешнему математическому обеспечению (корреляционный, факторный и структурный анализ, многомерные классификации, программы построения многомерных математических моделей и численного прогнозирования на их основе).

С целью унификации программных средств Госкомгидромета СССР используются преимущественно алгоритмические языки PL/1, Фортран, Ассемблер. Оформление программ перед сдачей в Отраслевой фонд автоматизированных программ (ОФАП) осуществляется на основе единой системы передачи данных (ЕСПД).

Совместимость технических и программных средств реализуется путем использования ЭВМ ЕС не ниже 1022 с оперативной памятью не меньше 512 К и операционной системой версии не ниже 4,0.

5.2.3. Структура АИС «Гидрохимия» в составе автоматизированной информационной системы Государственного водного хозяйства (АИС ГВК)

Внутренняя организация потока гидрохимических данных в рамках ГВК и (или) ОГСНК задается схемой движения информации, приведенной на рис. 5.5.

Гидрохимические лаборатории (ГХЛ) Госкомгидромета СССР отбирают пробы в пунктах наблюдений гидрохимической сети ОГСНК, проводят химический анализ и высылают результаты анализа в ЦНЗПС. Кроме того, в ГХЛ поступают гидрохимические данные из лабораторий других министерств и ведомств (Минводхоз СССР, Минздрав СССР, Госагропром СССР).

В ЦНЗПС данные в виде журналов ГХЗ (см. табл. 1 прил. к главе 5) поступают на обработку в территориальные (ТГМЦ) или региональные (РГМЦ) гидрометцентры (вариант распреде-

ленной обработки) или сразу в СЦО ГХИ по качеству поверхностных вод суши (вариант централизованной обработки).

В ТГМЦ или РГМЦ данные переносят на технический носитель, контролируют и на МЛ выдают в СЦО ГХИ. Кроме того, здесь выпускают на ЭВМ таблицы выходных форм публикации ГВК. В СЦО ГХИ данные структурируют по специальным макетам и сдают на долговременное хранение в Госфонд СССР (ВНИИГМИ — МЦД), где данные дублируют. Кроме того, данные в виде сервисных МЛ возвращают в СЦО ГХИ и ТГМЦ или РГМЦ для их внутреннего использования и выдачи требуемой

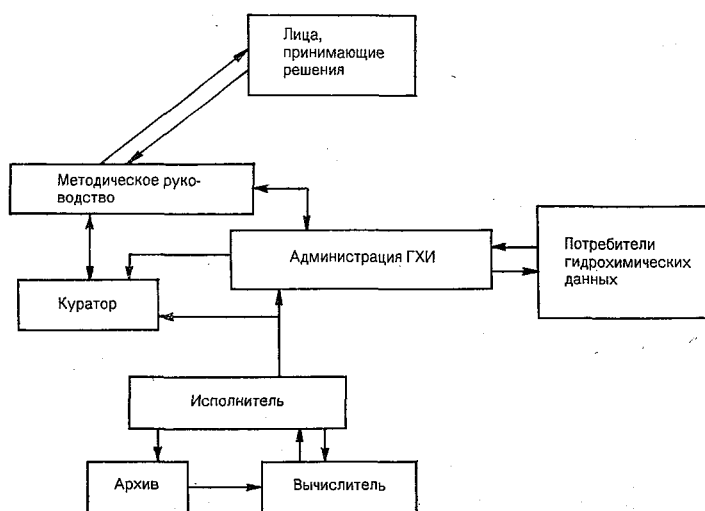


Рис. 5.5. Организационная структура АИС «Гидрохимия».

информации нестандартного формата по запросам потребителей.

В рамках ГВК между потоками информации осуществляют обмен данными на МЛ с целью совместной обработки данных различных потоков.

Функциональная структура получения, преобразования, обработки и выдачи информации в рамках ГВК имеет четыре уровня:

1) на первом уровне (ГХЛ — ЦНЗПС) получают гидрохимические данные, производят первичный контроль, запись в специальные журналы ГХЗ и исправление ошибок, замеченных при машинной обработке. Сюда же возвращают таблицы «Ежегодных данных о качестве поверхностных вод суши» (ЕДК) и «Ежегодника качества поверхностных вод» (ЕКПВ), полученные на ЭВМ, для подготовки графической части, комментариев и тиражирования.

С этого уровня можно осуществлять выдачу исходных и обработанных данных до момента их публикации в ежегодниках, а также выдачу архивных данных. Этот уровень по основному функциональному назначению определяется как система наблюдений;

2) на втором уровне (при распределенной обработке это ТГМЦ или РГМЦ) данные заносят на технический носитель, осуществляют синтаксический контроль и корректуру, а также логический контроль с передачей флажированных ЭВМ сомнительных результатов на первый уровень для их идентификации и подготовки корректуры (исправления результатов наблюдений с грубыми погрешностями). По получении данных корректуры на втором уровне вводят исправления в накапливаемые фонды и по истечении года готовят на ЭВМ таблицы исходных данных для ЕДК и статистически обработанных данных для ЕКВП, которые пересылают на первый и третий уровни для использования;

3) на третьем уровне (ГХИ) вручную и на ЭВМ готовят остальные таблицы ЕКВП для внутреннего использования и другие выходные формы для общего использования. Данные на МЛ структурируются, записываются в форматах ЯОД и на МЛ высылаются на четвертый уровень.

4) на четвертом уровне (ВНИИГМИ — МЦД) данные преобразуют для хранения и выдают в ЦГМД ГВК при ВНИИГМИ — МЦД, а также в ГХИ, ТГМЦ и РГМЦ для выдачи требуемых (релевантных) данных нестандартного формата потребителям по системе «запрос — ответ».

Второй и третий уровни образуют АИС «Гидрохимия», четвертый уровень — АИС ГВК и АИС более высокого уровня.

5.3. ИНФОРМАЦИОННАЯ БАЗА АИС «ГИДРОХИМИЯ»

В соответствии с положением о Госфонде СССР (утверждено постановлением Совета Министров СССР № 274 от 4 апреля 1980 г.) все результаты прямых наблюдений за объектами окружающей среды, проводимых различными организациями вне зависимости от их ведомственной принадлежности, должны сдаваться в Госфонд на вечное хранение. В настоящее время в Госфонде (при ВНИИГМИ — МЦД) организовано надежное хранение данных на технических носителях, в том числе на МЛ, в виде микрофильмов и т. п.

ОГСНК, созданная в 1976 г. в соответствии с постановлением ЦК КПСС и Совета Министров (№ 898 от 29 декабря 1972 г.), объединила наблюдательные сети ряда министерств. При этом унификация методов химического анализа, увеличение числа пунктов и частоты наблюдений, расширение списка наблюдаемых ингредиентов привело к существенному росту собираемых (годовых) объемов информации (рис. 5.6).

Реализуемые в гидрохимической части ОГСНК программы наблюдений являются развитием программы изучения загрязненности водных объектов, которая функционировала с 1964 по 1976 г. и данные по которой публиковались в ежеквартальных гидрохимических бюллетенях, в соединении с программой изучения естественного режима поверхностных вод (стандартная про-

грамма), которая функционировала с 1935 по 1975 г. и данные по которой публиковались в ГЕ в виде таблиц «Химический состав воды».

В качестве базы данных АИС «Гидрохимия» в основе АИС ГВК первой очереди приняты текущие данные (с 1979 г.), а также данные, помещенные в ГЕ и гидрохимических бюллетенях. Сбор прочих данных будет производиться на последующих стадиях развития АИС.

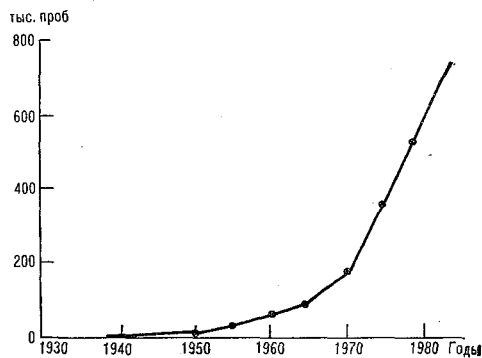


Рис. 5.6. Динамика накопления гидрохимической информации, публикуемой в гидрологических ежегодниках и ежеквартальных гидрохимических бюллетенях.

5.3.1. Данные гидрологических ежегодников

Основным макетом таблицы «Химический состав воды», помещенной в ГЕ, является табл. 5.1. Отступления от основного макета состоят в пропусках отдельных ингредиентов или их групп, в использовании других единиц измерения, в перестановке мест расположения ингредиентов и т. п.

5.3.1.1. Структура гидрологических ежегодников

Структура публикаций данных в ГЕ предполагала:

- издание календарных секций, т. е. по годам наблюдений (G.); иногда данные за 2—3 года объединяли в одном издании;
- разбивку годового объема данных территориально по морским бассейнам или гидрографическим районам: эти данные собирались в отдельном томе ежегодника (Т.);
- выделение внутри территории, примыкающей к данному морскому бассейну, основных речных бассейнов; данные по одному или нескольким бассейнам публиковались в отдельной книге ежегодника, именуемой «выпуск» (В.); число выпусков для каждого года внутри томов различно;
- публикацию внутри каждого речного бассейна сначала данных наблюдений на водотоках (включая водохранилища), а в конце таблиц — на водоемах, иными словами, деление данных по типам водного объекта (W);
- приведение данных по рекам в следующем порядке (так на-

зываемый гидрографический принцип): сначала по главной артерии сверху вниз по течению реки, а затем по левым и правым притокам (сверху вниз по течению рек); соблюдение такой же территориальной последовательности по водоемам (Г);

— принятие в качестве территориального элемента пункта наблюдений (К), который в таблицах химического состава воды сопровождался словесными наименованиями (названиями) водного объекта и пункта наблюдений с указанием привязки (обычно удаление створа наблюдений вверх или вниз по течению реки от характерных объектов на берегу, например, «5 км ниже моста» для пунктов на водотоках или азимут створа на водоемах с указанием начальной точки и удаления пункта наблюдений от начальной точки на берегу по данному азимуту);

— наличие на водотоках в пункте наблюдений, как правило, одного створа с одной вертикалью;

— наличие на водоемах нескольких вертикалей в одном створе; в АИС «Гидрохимия» вертикаль принята за территориальную единицу и ей присваивается специальный код, так называемый координатный номер К; привязка вертикалей, являющихся по существу пунктами в этой программе наблюдений, осуществлялась для водотоков помимо указания расстояния, на которое данная вертикаль удалена от пункта привязки (вдоль по реке), указанием точки расположения вертикали по ширине реки (в долях ширины реки), для водоемов — азимута с указанием начальной точки и удаления вертикали по азимуту;

— отбор проб на вертикали на разных глубинах (Н), при этом на водотоках обычно на одной глубине (0,5 м), на водоемах на нескольких глубинах;

— учет времени наблюдений датой отбора пробы (Д), которая приводилась вместе с результатами анализа каждой пробы.

С учетом изложенного основная структура публикации гидрохимических данных в ГЕ имела вид

$$G. T. V. WPKND \{X_i\},$$

где X_i — набор ингредиентов, определяемых в каждой пробе в соответствии с макетом (см. табл. 5.1); знак (.) предполагает, что гидрохимические данные выпускаются в виде отдельного документа.

5.3.1.2. Машинный фонд данных из гидрологических ежегодников

Входные данные разделены на призначные характеристики и результаты наблюдений. Из призначных характеристик выделена постоянная часть (название водного объекта, пункта наблюдений, привязка пункта и т. п.), которая собрана в отдельном документе в виде каталога постоянных характеристик (КПХ) (табл. 5.2, 5.3), и переменная часть (даты отбора пробы и анализа, глубина отбора пробы и т. п.), которую заносят в память машины с результатами анализа каждой пробы (см. табл. 5.1).

Результаты наблюдений также разделены на две части. Непосредственные результаты наблюдений вошли в макет машинного фонда (табл. 5.1), вычисленные характеристики исключены из хранимого фонда. При необходимости получение последних и выдачу потребителям осуществляют путем их расчета на ЭВМ.

Структура хранимого фонда близка к структуре входных данных:

G. T. B, RKDN $\{X_i P_i\}$;

— данные собраны по годам наблюдений (G), томам (T) и выпускам (B);

— использовано простое ранжирование номеров пунктов (вертикалей) по росту координатных номеров (RK);

— приводятся дата отбора проб (D) и глубина отбора проб на указанную дату (H);

— по вышеприведенным признакам ставятся в соответствие результаты химического анализа отдельной пробы $\{X_i\}$, из которых исключены вычисленные значения;

— каждый результат сопровождается признаком качества P_i , устанавливаемым по результатам машинного контроля.

Эти результаты наблюдений входят в состав базы гидрохимических данных и подлежат вечному хранению, для чего указанный макет преобразуется с помощью ЯОД в хранимый макет, на основе которого данные и сдаются в Госфонд.

Постоянные призначные характеристики образуют вспомогательный фонд гидрохимических данных. Макет хранимого КПХ показан в табл. 5.2. Структура КПХ имеет вид

T. B. WG $\{K_i I_i\}$,

т. е. все сведения собраны в единый документ без выделения отдельных лет наблюдений с разделением по томам (T), выпускам (B), а также с разделением на водотоки и водоемы W, с расположением пунктов в каталоге по гидрографическому принципу G.

Координатные номера пунктов (вертикалей) K даются вместе с элементами привязки и другими признаками I в соответствии с макетом КПХ (табл. 5.2). Список признаков в настоящее время расширяется.

5.3.2. Данные ежеквартальных гидрохимических бюллетеней

Ежеквартальные гидрохимические бюллетени (ГБ) выпускались с 1960 по 1983 г. включительно. Они имели достаточно произвольный макет как по набору приводимых ингредиентов $\{X_i\}$, что связано со спецификой химического состава вод в разных районах страны, так и по порядку их следования в наборе, используемым единицам измерения и т. п.

Список наблюдаемых сетью ОГСНК ингредиентов по состоянию на 1 января 1989 г. дан в табл. 3 прил. к главе 5.

Структура публикации данных в ГБ имела вид

G. Q. U. BГПКДН {X_i}.

где G — как и прежде, год публикации; Q — квартал года; U — Гидромет, на территории которого проводились наблюдения; Б — бассейны рек на территории Гидромета; Г — гидрографический принцип структурирования данных; П — пункт наблюдений, включающий несколько створов и (или) вертикалей; К — координатный номер вертикали; D — дата; Н — глубина отбора проб; {X_i} — набор определяемых ингредиентов.

Все множество макетов входных данных из ГБ при подготовке машинного фонда данных сведено к одному унифицированному макету. При подготовке макета из него была исключена постоянная призначная часть, на основе чего образован второй КПХ для этого вида базовых данных, и расчетные характеристики качества воды.

Структура промежуточного макета машинного фонда имеет вид

G. Q. U. R KДН {Z_i P_i}.

где RK — порядок следования вертикалей по росту их координатных номеров; {Z_iP_i} — набор наблюдаемых ингредиентов, отличающийся двумя признаками упорядоченности в сравнении с наборами {X_i} ГБ, и P_i — набор признаков качества, устанавливаемых по результатам машинного контроля.

Упорядоченность набора {Z_i} заключается, во-первых, в выделении постоянной части набора, а во-вторых, в строгой последовательности записи наблюдаемых ингредиентов на технический носитель как в постоянной, так и в переменной части списка.

Постоянная часть набора содержит 11 призначных и гидрологических характеристик, которыми сопровождается каждая проба:

- 1) координатный номер вертикали (машинный);
- 2) рутинный номер створа и вертикали (ручной);
- 3) удаление от пункта привязки (км);
- 4) место расположения вертикали по ширине реки или азимут и удаление по азимуту на водоеме;
- 5) глубина отбора пробы (м);
- 6) ведомственная принадлежность пункта (код);
- 7) время отбора пробы (месяц, день, ч, мин);
- 8) количество суток хранения пробы (от момента отбора до анализа);
- 9) скорость течения реки (м/с) или уровень (м);
- 10) расход воды реки (м³/с);
- 11) расход сточных вод (м³/с).

Номер «слова» в приведенной последовательности соответствует номеру на техническом носителе, что, как и для данных из GE, исключает необходимость кодирования этих данных (так называемый жесткий макет). Если какое-либо слово из указанных

в вышеприведенном списке постоянной части пропущено, на его место заносятся нули, что бывает нечасто.

Остальные ингредиенты, составляющие переменную часть, публикуются в последовательности, указанной в табл. 3 прил. к главе 5. Поскольку размещение их по жесткому макету нецелесообразно из экономических соображений (такой макет оказался бы на 70—80 % «пустым») употреблен так называемый полужесткий макет, в котором все определенные в пробе ингредиенты записаны в последовательности, указанной в табл. 3 прил. к главе 5, со служебным знаком-разделителем и каждому слову (измеренной концентрации) приписано имя ингредиента в виде бинарного кода [1].

При переносе на технический носитель входные данные (пробы) группируются в блоки (по 12—32 пробы в блоке). Каждому блоку приписывается своя кодовая строка, что практически не требует места на запись кодов.

Промежуточный макет, представляющий собой второй вид базовых гидрохимических данных, для долговременного хранения переструктурируется в макет ЯОД, имеющий ту же структуру с приписыванием кода ингредиента уже каждому слову, что приводит к росту затрат на технический носитель, но выполняется автоматически, не требуя ручных затрат перфораторщика.

КПХ, составляющий вспомогательный фонд данных для этого вида базы данных для перевода на технический носитель, представлен макетом в табл. 5.3. Структура макета имеет вид: $U.BГ \{K_i I_i\}$, где U — отдельные секции каталога, собранные по территории отдельного Гидромета; внутри секции пункты группируются по бассейнам рек (B) и гидрографическому принципу ($Г$), а координатные номера вертикалей (K) сопровождаются элементами привязки и другими признаками I .

Поскольку набор признаков, помещенных в $ГБ$, недостаточен для эффективного функционирования АИС, он будет поэтапно расширяться.

5.4. ВЫХОДНЫЕ ФОРМЫ АИС «ГИДРОХИМИЯ»

5.4.1. Общие положения

К выходным формам АИС «Гидрохимия» первой очереди относятся:

- кадастровое издание «Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши (ЕДК)»;
- сокращенный вариант ЕДК по ограниченному числу показателей (табл. 5.4);
- оперативное издание «Ежегодник качества поверхностных вод на территории СССР (ЕКПВ)».

В стадии разработки алгоритмов, программ, технологий находятся издания «Многолетние данные о качестве поверхностных

Таблица 5.4

Макет таблицы «Химический состав воды рек и каналов»

Время отбо- ра про- бы, месяц, день, ч, мин	Кисло- род, мг/дм ³	рН	Натрий, мг/дм ³	Карбона- ты, мг/дм ³	Железо общее, мг/дм ³	Скисляе- мость би- продук- ты хро- мат- ная, ато- марный кислород мг/дм ³	Нефте- продук- ты, мкг/дм ³	Медь, мкг/дм ³	Хром, общий, мкг/дм ³	Молиб- ден, мг/дм ³	Фтор, мг/дм ³
Расход воды, м ³ /с	Насыще- ние кис- лородом, %	Кальций, мг/дм ³	Хлориды, мг/дм ³	Минера- лизация, мг/дм ³	Кремний, мг/дм ³	Взвешен- ные ве- щества, мг/дм ³	Фенолы, мг/дм ³	Цинк, мкг/дм ³	Свинец, мкг/дм ³	Серебро, мкг/дм ³	Число коло- ний
Темпера- тура во- ды, °С	Дioxid углерода, мг/дм ³	Магний, мг/дм ³	Сульфат- ты, мг/дм ³	Жест- кость, ммоль/дм ³	Окисляе- мость молеку- лярный перман- ганатная, атомар- ный кис- лород мг/дм ³	БПК, мг/дм ³	СПАВ мг/дм ³	Никель, мкг/дм ³	Марга- нец, мкг/дм ³	Ванадий, мкг/дм ³	Колл- тигр

вод суши», справочник «Гидрохимическая изученность», справочник «Математическое обеспечение АИС „Гидрохимия”». Подготовлено и сдано в печать «Руководство пользования АИС ГВК» для получения пользователями данных Государственного водного кадастра, включая выдачу данных о качестве поверхностных вод суши по нестандартным запросам.

ЕДК выпускают взамен ежеквартального ГБ с аналогичным макетом и структурой; при этом на ЭВМ подготавливают таблицы ЕДК, а схемы расположения пунктов, комментарии и другие материалы в период действия АИС «Гидрохимия» первой очереди готовят, как и прежде, вручную силами ЦНЗПС.

Издаются ЕДК один раз в год. Набор публикуемых ингредиентов разбит на три группы и публикуется в виде таблицы. Разбивка на группы показана в табл. 5.5.

Используемые в этой публикации единицы измерения унифицированы и приведены к СИ (см. табл. 5.4).

5.4.2. Справочник «Гидрохимическая изученность»

Справочник предназначен для информирования потребителей о состоянии фонда гидрохимических данных на момент издания справочника, что позволит потребителям запрашивать необходимые или эквивалентные им данные, например, по близлежащему пункту, что снизит число неудовлетворенных запросов АИС. Справочник является чисто кадастровым изданием, так как содержит сведения о проведенных в разные годы и в разных пунктах наблюдениях и их числе.

5.4.3. Справочник «Математическое обеспечение АИС „Гидрохимия”»

Справочник «Математическое обеспечение АИС „Гидрохимия”» является ежегодным изданием, подготавливаемым вручную. Справочник является аналогом бюллетеня поступлений в ОФАП и содержит список программ внешнего математического обеспечения, которые поставлены в АИС «Гидрохимия» на длительный счет и могут быть реализованы по запросу потребителей с целью выдачи в дополнение к исходным данным по системе «запрос — ответ» различным образом обработанных данных.

В справочнике даются наименования программы, их функциональное назначение, регистрационные номера ОФАП, литературные источники и т. п.

В частности, в настоящее время средствами АИС «Гидрохимия» по заказам потребителей:

— рассчитываются индексы загрязненности вод (ИВЗ) по заданным створам, пунктам, водохозяйственным участкам, рекам и бассейнам рек, охваченных системой наблюдений ОГСНК;

— ведется поиск пунктов, водохозяйственных участков и т. п., на которых ИВЗ превосходит заданный уровень или на которых

Таблица 5.5

Макет таблицы «Ежегодные данные о качестве поверхностных вод суши»
Химический состав воды рек и каналов

Номер по порядку и на схеме	Расположение (название) створа	Расположение вертикали	Горизонт отбора проб, м	Дата отбора проб	Температура воды, °С	Взвешенные вещества, мг/дм³	pH	CO₂, мг/дм³	H₂S, мг/дм³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

а) свойства, газовый

Номер по порядку и на схеме	Бихроматная окисляемость, атомарный кислород мг/дм³	БПК₅, молекулярный кислород мг/дм³	Цветность, град Pt-Co шкалы	мг/дм³			мк дм³		СПАВ	Бензпирен
				Нефтепродукты	Фенолы		Пестициды			
					летучие	нелетучие	ДДТ	ГХЦГ (α γ)		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

б) загрязняющие вещества (пока

Номер по порядку и на схеме	мг/дм³							
	Азот				Фосфор		Железо (общее)	Кремний
	аммонийный	нитритный	нитратный	общий	минеральный	общий		
1	2	3	4	5	6	7	8	9

в) биогенные компоненты и загрязняющие

имеется многолетняя тенденция повышения или понижения уровня загрязненности вод с распечаткой наименований объектов или с распечаткой наименований и статистических характеристик по макету ЕКПВ, или назначенной части этих характеристик, или с выдачей оценок загрязненности в виде графика вдоль водотока (печать АЦПУ);

— делается факторный анализ с целью установления определяющих факторов;

— структурный анализ как оценка гидрохимической изученности;

--- многомерные классификации;

Кислород		Главные ионы, мг/дм ³						Σи мг/дм ³	Общая жесткость, ммоль/дм ³
мг/дм ³	% насы- щения	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺		
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

состав, главные ионы

мг/дм ³											
Поли- хлор- бифе- ниды	Метил- мер- каптан	Лигно- суль- фонаты	Лигнин	Мета- еол	Аэро- флот- дитио- фосфат	Ксан- тоге- нат	Капро- лактам	Фор- маль- дегид	Бензол	Суль- фиды	и т. д.
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	и т. д.

затели) органического происхождения

мкг/дм ³								мг/дм ³			
Свинец	Кадмий	Ртуть	Мы- шьяк	Медь	Цинк	Хром (Cr ⁶⁺)	Никель	Циа- ниды	Рода- ниды	Фтор	и т. д.
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	и т. д.

вещества неорганического происхождения

— строятся прогностические многомерные модели с годовой заблаговременностью прогноза и т. п.

ГЛАВА 6

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ И В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Формирование химического состава природных вод — это процесс обмена химическими веществами природных вод с другими природными средами (атмосфера, породы, почвы, растительный и животный мир) в различных физико-географических условиях, в результате чего в природные воды переходят или извлекаются из них растворенные, газообразные, коллоидные и взвешенные вещества.

6.1. ФАКТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

6.1.1. Факторы формирования химического состава природных вод

Химический состав природной воды определяет предшествующая ему история, т. е. путь, совершенный водой в процессе своего круговорота. Количество растворенных веществ в такой воде будет зависеть, с одной стороны, от состава тех веществ, с которыми она соприкасалась; с другой — от условий, в которых происходили эти взаимодействия. Как те, так и другие могут быть самыми различными, и поэтому так разнообразен качественный состав природной воды.

Факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, могут быть разделены на две основные группы. К первой группе следует отнести прямые факторы, непосредственно воздействующие на воду (т. е. действие веществ, которые могут обогащать воду растворимыми соединениями, или, наоборот, выделять их из воды): горные породы, почвы, живые организмы, а также деятельность человека.

Ко второй группе относятся косвенные факторы, определяющие условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой: климат, рельеф, водный режим, растительность, гидрогеологические и гидродинамические условия и пр. [1].

Представление о влиянии факторов на формирование состава природных вод дает табл. 1 прил. к главе 6.

6.1.1.1 Породы

Взаимодействие между породами и водой, этими важнейшими природными телами, является сложным процессом, до сих пор еще далеко не изученным с количественной стороны. Этот процесс осложняется чрезвычайным разнообразием пород и условий среды. Выделяют несколько групп пород по особенностям их воздействия на воду: соли, более или менее растворимые в воде; изверженные и метаморфические породы; глинистые породы [3].

Соли. В земной коре растворимые соли представлены главным образом хлористыми, сернокислыми и углекислыми соединениями натрия, калия, кальция и магния. Это преимущественно соли морского происхождения, содержащиеся в осадочных породах: прежде всего каменная соль (NaCl), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), известняки (CaCO_3), различные карбонатные соединения кальция и магния переменного состава — мергели и доломиты. Кроме того, на поверхности земли и вблизи нее имеется немало солей континентального происхождения: гипс, галит, тенардит, мирабилит, кизерит, эпсомит и др. Значительная часть солей находится в глубинных пластовых водах, горных и почвенных растворах.

По растворимости сульфатные и особенно хлористые соли натрия, калия, кальция и магния могут быть отнесены к легко-растворимым в отличие от карбонатных солей кальция и магния. Из хлористых солей наименее растворима каменная соль (26,5 %), а из сернокислых — гипс (0,21 %), но растворимость последнего в присутствии других солей может значительно (более чем в 3 раза) увеличиться.

Легкая растворимость хлористых и сернокислых солей обуславливает их вымывание из почв и самых верхних слоев пород в зонах достаточного увлажнения. В менее увлажненных областях в засушливые периоды года в результате капиллярного поднятия грунтовых растворов вблизи поверхности земли чаще наблюдаются минерализованные растворы этих солей. В областях с засушливым климатом в понижениях рельефа на поверхности земли можно часто наблюдать даже сухие соли. Громадные количества сульфатов и хлоридов натрия, калия, кальция, магния содержатся в рапе соляных озер, в виде пластов солей на дне озера и на берегах.

Помимо растворимости соли важнейшей ее характеристикой, имеющей в конкретных условиях решающее значение для перехода соли в природные воды, является кинетика растворения. В общем случае количество соли x , перешедшее в раствор за время t , зависит от площади поверхности соли s (и, следовательно, степени дисперсности), концентрации соли в насыщенном растворе c , концентрации соли c_t в момент t и коэффициента K и определяется дифференциальным уравнением

$$dx/dt = Ks(c - ct).$$

Однако расчет по этому уравнению осложняется многими обстоятельствами, из которых наиболее существенны следующие: 1) уменьшение деятельной поверхности соли из-за контакта с труднорастворимым скелетом породы; 2) условия фильтрации через породы; 3) существование пограничного слоя раствора у поверхности соли с концентрациями, отличными от состояния насыщения, требующего учета диффузионного процесса. Поэтому был предложен ряд формул и методов расчета, предусматривающих расчет с учетом многообразия естественных условий путем введения постоянных, характеризующих эти условия. Например, расчетные уравнения Н. Н. Веригина [11] предусматривают как случаи с дисперсным рассеянием соли в массе нерастворимого вещества, так и случаи рассеяния солей на поверхности пор или трещин породы. Экспериментальная проверка этих уравнений показала хорошую сходимость результатов.

Растворимость солей имеет очень большое значение для миграции элементов. Распространенность карбонатов в земной коре во много раз больше, чем хлористых и сернокислых солей, большая часть которых к тому же залегает далеко от поверхности или находится в высокоминерализованных пластовых водах. Все же по количеству Cl^- и SO_4^{2-} составляют $1/4$ — $1/2$ состава анионов речной воды. Еще более показательна будет подвижность SO_4^{2-} и Cl^- , если сравнить их концентрации в речных водах (для среднего состава воды рек СССР сера в сульфатах составляет 5% и хлор 8% суммы ионов) с кларком этих элементов в литосфере — 0,05 и 0,045% соответственно.

Благодаря лучшей растворимости, несмотря на меньшее распространение в коре выветривания, растворимые соли (хлориды, сульфаты и карбонаты) являются главным источником формирования минерализации поверхностных вод. При этом основное значение для химического состава воды имеют соли, находящиеся не столько в виде залежей, сколько в рассеянном состоянии в различных осадочных, глинистых и песчаных породах и почвах.

Изверженные и метаморфические породы. Эти породы хотя и составляют основную часть земной коры, но в коре выветривания занимают сравнительно небольшой объем. Помимо массивно-кристаллических образований, они широко распространены в виде обломочного материала различной степени дисперсности в осадочных породах и почвах. Их повсеместная распространенность, несмотря на их малую растворимость, заставляет считаться с ними как с одним из источников формирования минерализации природных вод, но еще очень мало изученным.

Большинство изверженных пород — это алюмосиликаты и продукты их разрушения. Основными пороодообразующими минералами являются полевые шпаты и слюды.

По степени разложения алюмосиликатов процесс выветривания делят на два этапа: каолиновое выветривание, при котором в алюмосиликатах в основном сохраняются связи алюминия

с кремнием и образуются многочисленные разновидности глинистых минералов, и аллитное выветривание, при котором образуются оксиды и гидроксиды (бокситы, опал, кварц и др.).

На скорость протекания процессов выщелачивания алюмосиликатов в сильнейшей степени влияют физико-географические условия и в первую очередь климатические. В процессе выщелачивания очень большую роль играют значения рН. От них зависит характер образующихся продуктов и, вероятно, скорость данного процесса, которая увеличивается при низких и высоких значениях рН. Процесс выщелачивания ускоряется в присутствии кислорода, серной, угольной и органических кислот.

Глинистые породы. Глинистые породы, составляющие большую часть осадочных пород, являются очень сложными как по минералогическому, так и по химическому составу системами, по степени своей дисперсности близкими к коллоидам.

По происхождению глины связаны с химическим выветриванием алюмосиликатов, поэтому основной массой глин являются глинистые минералы, в частности группы каолинита, монтмориллонита, галлуазита, гидрослюды и др. Кроме того, в них встречаются разные сингенетические минералы и в менее тонких фракциях — различные обломочные зерна, входившие в алюмосиликатную породу (кварц, полевые шпаты, слюды).

Наиболее интересными с точки зрения воздействия на состав природной воды являются соли, содержащиеся в связанной воде и в кристаллах глин, и ионы поглощающего комплекса. Глины характеризуются чрезвычайно плохой проницаемостью, поэтому вымывание из них солей всецело связано с условиями контакта породы с водой. Вымывание солей при непосредственной фильтрации через глину практически ничтожно, но оно возрастает при переходе к суглинкам и супесям. Особенно благоприятствует вымыванию солей трещиноватость пород и наличие более водопроницаемых прослоек, растительных остатков, обломочных и других материалов, увеличивающих поверхность контакта воды с глиной и способствующих дренажу.

Другой путь удаления солей из глин — это диффузионное перемещение солей в поровом растворе при наличии разности концентраций в последнем по сравнению с омывающей снаружи природной водой.

Помимо солей, содержащихся в глинах в виде кристаллов и растворенных в связанной воде, большое значение для ионного состава природных вод и, в частности, поверхностных имеет способность глин обменивать поглощенные ими ионы на ионы водорода или другие ионы, находящиеся в воде. Это явление — следствие сильно развитой поверхности высокодисперсных глинистых минералов, и поскольку мицеллы алюмосиликатов имеют отрицательный заряд, глины в большинстве случаев проявляют себя как природные катиониты. Обменную способность глин так же, как и почв, характеризуют емкостью обмена, что соответствует количеству вещества эквивалента $Va_2 n$ ($1/2 Va^{2+}$), моль кото-

рого может поглотить 1 кг или 1 г поглотителя из раствора BaCl_2 с концентрацией c ($1/2 \text{ BaCl}_2$) = 0,1 моль дм^3 при $\text{pH} = 6,5$. Часто емкость обмена выражают в миллимолях на 100 г породы.

Емкость обмена у разных глинистых минералов колеблется в широких пределах и связана не только с их дисперсностью, но и с рядом особенностей этих минералов, в частности с их кристаллохимической структурой. Наименьшая емкость поглощения в пересчете на количество вещества эквивалентов наблюдается у каолинита (5—15 ммоль/100 г породы), несколько выше она у гидрослюды (10—30 ммоль/100 г) и наибольшая у монтмориллонита (до 100 ммоль/100 г).

Обменный комплекс составляет у некоторых глин существенную часть их массы. Для монтмориллонита, например, он достигает 2 % массы породы.

Склонность к поглощению при прочих равных условиях у катионов природной воды возрастает в порядке Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . В результате этого при контакте воды с глинистой породой соотношение между ионами как в воде, так и в обменном комплексе глины будет стремиться прийти к некоторому равновесию. При контакте речных вод с обычным для них ионным составом с глиной имеется общая тенденция к переходу Ca^{2+} в состав обменного комплекса породы, почвы взамен Na^+ , которые будут стремиться перейти в раствор.

Преобладанию Ca^{2+} будет способствовать постоянное пополнение речных вод этими ионами в количестве, обычно превышающем содержание Na^+ , из широко распространенных карбонатных пород. Все это объясняет низкую концентрацию, а часто и полное отсутствие Na^+ в породах и почвах вблизи поверхности при достаточном количестве атмосферных осадков. Но указанная выше малая водопроницаемость глин создает большей частью обмен в неравновесных условиях.

6.1.1.2. Почвы

Основное отличие почвы от породы заключается в том, что в ее состав помимо минеральных компонентов, являющихся главной массой почв (90—95 %), входят органические и органоминеральные составляющие.

Почвы состоят из фракций самой различной дисперсности. В минеральную часть почвы в зависимости от породы, на которой сформирована почва, входит мелкий обломочный материал, оставшийся от разрушения горной породы, и высокодисперсные глинистые материалы, по размерам частиц приближающиеся к коллоидам. Органическая часть почвы состоит из продуктов распада растений и живых организмов различной степени измельченности и трансформации, подвергнувшихся сложной биохимической переработке [44].

Весь этот разнородный по составу и происхождению материал пропитан почвенным раствором, находящимся в постоянном взаи-

модействии с твердой частью почвы и газами, образующимися при разложении органических веществ и проникающими из атмосферы.

Различие компонентов почвы, степени их дисперсности и характера продуктов разложения веществ, зависящее от климатических, литологических и некоторых других условий, создает весьма большое разнообразие типов почв. Все это определяет многообразное влияние почв на формирование химического состава природных вод. Наиболее существенной стороной взаимодействия почв с водой является повышение минерализации фильтрующихся через почву маломинерализованных атмосферных осадков. Это происходит как за счет вымывания почвенного раствора, так и вследствие растворения кристаллических солей, содержащихся в почве.

Почвенный раствор служит средой, через которую происходит обмен отдельными составляющими почвы. Его ионный состав очень динамичен и зависит от материнской породы, на которой формировалась почва, гидрометеорологических условий, химических и биологических процессов, состава грунтовых вод и многих других. Поэтому почвенный раствор не только различен для каждой почвы, но и по-разному изменяется как по глубине одного и того же профиля, так и в течение года.

Почвы зоны избыточного увлажнения (подзолистые, дерновые, бурые, серые лесные), где их толща промывается до грунтовых вод, слабо обогащают фильтрующиеся через них атмосферные осадки, особенно хлористыми и сернокислыми солями. Тундрово-глеевые и болотные почвы, питающиеся почти исключительно атмосферными осадками, также мало обогащают ионный состав фильтрующейся воды, но сильно обогащают ее органическими веществами, концентрация которых часто превышает концентрацию растворенных минеральных веществ.

В областях с сухим климатом (полуаридная и аридная зоны) почвы промачиваются в кратковременный (весенний) период выпадения атмосферных осадков лишь на небольшую глубину. Основное направление движения почвенной влаги в большую часть времени года — снизу вверх к поверхности почвы. Поднимающаяся в силу капиллярности влага испаряется, а сконцентрированный раствор или даже выпавшие в осадок соли засоляют почву. Редкие же летние дожди, не образуя стока, только частично увлажняют поверхность иссушенной почвы. Такие почвы (каштановые, бурые, пустынно-степные и др.) содержат сухие кристаллические соли, почвенный раствор их имеет значительную концентрацию, а вода, образующаяся в период кратковременного стока, обладает повышенной минерализацией.

Особенно засоляются почвы засушливых областей при близости грунтовых вод к поверхности земли. Их залегание на глубине 2—3 м от поверхности земли вполне достаточно для капиллярного поднятия влаги, а некоторые высокодисперсные почвы создают капиллярное поднятие грунтовых вод и при залегании

на 5—6 м. Таким путем образуются солончаки на разных почвах засушливых областей. Наиболее интенсивное образование солончаков происходит при соответствующей морфологии рельефа: в низменных частях равнин, дельтах рек, низменном морском побережье, где поверхность почвы нередко покрыта белыми выцветами сухих солей.

Интенсивность вымывания солей из почвы, помимо того, зависит от состояния поверхности почвы. При промерзшей или переувлажненной почве быстро стекающие атмосферные осадки соприкасаются лишь с самыми поверхностными ее слоями, а это создает ограниченность вымывания солей и малую минерализацию воды поверхностного стока. Поэтому характер выпадающих осадков (дождь или снег) и их интенсивность и продолжительность имеют также большое значение.

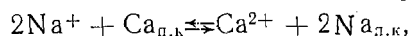
При фильтрации через почву ионный состав вод меняется. Этот важный процесс в почве происходит в результате обменных реакций между ионами воды и ионами поглощающего комплекса, имеющегося в почвах так же, как и в глинах.

Этот комплекс представляет собой коллоиды, содержащие преимущественно $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ и другие отрицательно заряженные соединения. Он характеризуется обменной емкостью поглощенных катионов и в значительно меньшей мере анионов, исключая отдельные почвы (латеритовые, красноземные). Ионы обменного комплекса почв постоянно взаимодействуют с почвенным раствором, регулируя его состав.

Обменный комплекс почв обычно наименьший у северных, хорошо промытых почв и южных, засоленных почв (5—20 ммоль/100 г почвы) и наибольший у черноземов (до 40—50 ммоль/100 г почвы в пересчете на количество вещества эквивалентов). Поглощительная способность почв связана с наличием не только высокодисперсной минеральной фракции, но и коллоидной фракции органических веществ — почвенного гумуса. Содержание последнего значительно меньше содержания минеральной фракции, но емкость обмена на единицу массы коллоидного гумуса в несколько раз превосходит емкость минеральной части. Именно с гумусом связана высокая обменная емкость черноземных почв. Например, емкость поглощения гуминовой кислоты в пересчете на количество вещества эквивалентов отдельно от почвы составляет около 350 ммоль/100 г, а емкость монтмориллонитовой глины (обладающей среди глинистых минералов наиболее высокой емкостью) 80—100 ммоль/100 г. Но так как органических веществ в большинстве почв меньше 5—10 %, емкость поглощения почв в основном связана с минеральной частью.

Катионы поглощающего комплекса могут быть замещены эквивалентным количеством других катионов, которые более энергично удерживаются почвой. Энергия поглощения катионов почвами такая же, как и для глин. Так, если концентрация натрия достаточно велика, то часть ионов кальция из поглощающего комплекса будет вытеснена ионами натрия. Следовательно, между

поглощающим комплексом почвы и взаимодействующим с ним составом воды будет устанавливаться подвижное равновесие, при котором количество поглощенных катионов того или иного вида будет зависеть как от абсорбционной способности, так и от их концентрации. Это равновесие, так же как и для глин, может быть изображено для обмена Na^+ и Ca^{2+} следующей схемой:



где п.к — поглощающий комплекс.

Равновесие сдвигается вправо при увеличении концентрации Na^+ и влево при ее уменьшении или увеличении содержания Ca^{2+} . Это обстоятельство приводит к тому, что при фильтрации большого количества воды сквозь почву можно постепенно вымыть из ее поглощающего комплекса почти все катионы, заменив их ионами водорода. Атмосферные воды легче всего вымывают ионы, обладающие наименьшей энергией поглощения. Поэтому почвы средних широт, например черноземы, имеют в составе своего поглощающего комплекса преимущественно Ca^{2+} , а затем Mg^{2+} . В северных широтах, отличающихся высокой влажностью, из почвы вымыта большая часть катионов и в поглощающий комплекс входят ионы водорода. В результате этого процесса образуются характерные кислые почвы севера.

Ионное равновесие между раствором и твердой фазой почв характеризуется константами равновесия. Но для почв, которые представляют собой системы еще более сложные, чем глины, условия обмена более многообразны и сложны. В почвах, помимо различия в минералогическом составе, имеют значение различия в органических коллоидных веществах. Естественно, что константы равновесия, найденные для различных почв, неодинаковы. Все же, несмотря на это, применение констант позволяет следить за направлением процесса обмена и дает с некоторыми ограничениями возможность судить и о количественных соотношениях.

Например, константа обмена Na^+ на Ca^{2+} / $K_{\text{Na, Ca}}$ позволяет считать, что концентрация Na^+ в поверхностных водах находится в неравновесном состоянии по отношению к обменному комплексу почв. Для обменной емкости всех почв, развитых в зоне избыточного и достаточного увлажнения (подзолистые, болотные, бурые, лесные почвы, черноземы), отношение Na_n/Ca_n очень мало — в эквивалентах примерно от 1:100 до 1:20. Равновесная концентрация Na^+ в молях в воде должна определяться, согласно закону действия масс, следующим образом:

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Na}_n]^2}{[\text{Ca}_n][\text{Na}^+]^2} = K_{\text{Na, Ca}}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Na}_n] \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}_n] K_{\text{Na, Ca}}}}$$

Если принять $K_{\text{Na, Ca}} = 0,06$, то для указанных пределов отношения Na_n/Ca_n в почве равновесная концентрация Na^+ в воде

должна составлять $0,582 \sqrt{[Ca^{2+}]} - 1,3 \sqrt{[Ca^{2+}]}$, т. е. для поверхностных вод с концентрацией Ca^{2+} до 3 ммоль концентрация Na в воде должна составлять 1,74—2,25 ммоль. Между тем в поверхностных водах она ниже. Следовательно, поверхностные воды, соприкасающиеся с почвами, будут стремиться обменивать находящийся в их составе Ca^{2+} на Na^+ в обменном комплексе почв зон избыточного увлажнения.

Почвенный раствор и фильтрующиеся через почву атмосферные осадки способны усиливать растворение пород и минералов. Это одно из важнейших свойств почвы, влияющее на формирование состава природных вод, является результатом увеличения концентрации диоксида углерода в почвенном растворе, выделяющегося при дыхании живых организмов и корневой системы в почвах и биохимическом распаде органических остатков.

Вследствие этого концентрация CO_2 в почвенном воздухе возрастает от 0,033 %, свойственной атмосферному воздуху, до 1 % и более в почвенном воздухе (в тяжелых глинистых почвах концентрация CO_2 в почвенном воздухе достигает иногда 5—10 %, придавая тем самым раствору сильное агрессивное действие по отношению к породам).

Другим фактором, усиливающим агрессивное действие фильтрующейся через почву воды, является органическое вещество — почвенный гумус, образующийся в почвах при трансформации растительных остатков. В составе гумуса в качестве активных реагентов прежде всего следует назвать гуминовые и фульвокислоты и более простые соединения, например органические кислоты (лимонная, щавелевая, уксусная, яблочная и др.), амины и т. п. Среди них особенно следует отметить фульвокислоты, распространенные в северных почвах. Почвенный раствор, обогащаясь гуминовыми кислотами и CO_2 , во много раз ускоряет химическое выветривание алюмосиликатов, содержащихся в почвах. Аналогично вода, фильтрующаяся через почву, ускоряет химическое выветривание алюмосиликатов и карбонатных пород, подстилающих почву.

Значительное влияние на перевод в растворимое состояние химических компонентов из минералов почвы и подстилающих пород оказывает живое вещество почв, растения, выделяющие корневой системой кислоты (лимонную, уксусную и др.), и бактерии в процессе жизнедеятельности.

6.1.1.3. Живые организмы

Роль живых организмов в формировании химического состава природных вод обширна и многообразна. Не говоря уже о хозяйственной деятельности человека, достаточно упомянуть имеющую громадное не только биологическое, но и геохимическое значение фотосинтетическую деятельность растений, в результате которой создается первичная продукция органического вещества и регулируется содержание CO_2 и O_2 в атмосфере. Общеизвестна также

роль многочисленных видов бактерий, незаметно, но непрерывно прудельвающих громадную работу по вовлечению в круговорот самых различных минеральных веществ. Многие бактерии, наряду с фотосинтезирующими растениями, создают первичное органическое вещество. Избирательная деятельность организмов сказывается на концентрации не только многих микроэлементов, но и некоторых макроэлементов, таких, как кальций, калий, кремний.

Природные воды, соприкасаясь в почвенном слое со сложным комплексом органических веществ, являющихся главным образом продуктами распада растений, вымывают из него некоторую часть гумусовых веществ и других промежуточных продуктов распада и гумификации. Особенно легко это происходит в тех почвах, поглощающий комплекс которых насыщен водородом (кислые почвы), поэтому воды торфяников и болот всегда окрашены в желтый и даже коричневый цвет. В некоторых поверхностных водах, особенно в реках с болотным питанием, вещества гумусового происхождения являются основной частью химического состава воды. После поступления в хорошо аэрируемые реки, а затем озера и моря органические вещества воды подвергаются изменению, и начатый в почвах процесс окисления завершается для большей их части переходом в простые минеральные соединения. Другая, более устойчивая часть остается и накапливается в водных объектах.

6.1.1.4. Деятельность человека

В результате развития промышленности и сельского хозяйства, роста народонаселения человек извлекает все большее количество химических элементов из земных недр, концентрирует их, а затем рассеивает в процессе производства и потребления продуктов питания и промышленных товаров. Возросшие технические возможности позволяют человеку преобразовывать природу; при этом как сознательно, так и стихийно он вмешивается в природные процессы круговорота веществ, часто нарушая существующие в природе равновесия. Масштабы влияния антропогенного фактора сопоставимы с природными геохимическими процессами.

Деятельность человека приводит к заметным, а в ряде случаев к значительным, изменениям химического состава природных вод. Многолетние наблюдения показывают, что вследствие антропогенной деятельности увеличивается количественно и изменяется качественно химический состав атмосферных осадков, грунтовых вод, воды рек, озер, водохранилищ. Общеизвестно, что минерализация речных вод в густонаселенных районах неуклонно возрастает, особенно при зарегулировании стока (увеличении площади испарения) и развитии орошения в сельском хозяйстве (усиленный дренаж почв, поступление части удобрений и ядохимикатов с полей в реки через коллекторы).

Распашка земель изменяет соотношение между поверхностным и грунтовым питанием рек, значительно усиливает процессы хи-

мической и механической эрозии. К этому же приводит и вырубка лесов, нарушение почвенного покрова при строительстве, разработке полезных ископаемых и т. д.

Мероприятия по снижению загрязнения природных вод непосредственно различными сточными водами могут привести к желательным результатам (восстановление первоначального качества воды) сравнительно быстро (в течение нескольких лет), но изменения в геохимических процессах, происходящие в результате воздействия человека на водосборную площадь накапливаются значительно медленнее и еще медленнее могут быть приостановлены, не говоря уже об изменениях их в благоприятном направлении. Для этого потребуются десятилетия, а может быть и сотни лет. Поэтому наряду с мерами по уменьшению загрязненности непосредственно водных объектов необходимо разрабатывать научно обоснованные мероприятия на водосборах, направленные на охрану и улучшение окружающей среды, в том числе и природных вод.

6.1.1.5 Климат

Климат имеет огромное значение для химического состава природных вод. Он прежде всего определяет баланс тепла и влаги, от которого зависит увлажненность местности и объем водного стока, а следовательно, и разбавление или концентрирование природных растворов и возможность растворения веществ или выпадения их в осадок.

С климатическими условиями связано направление движения почвенных и грунтовых растворов вблизи поверхности земли. От климатических характеристик также зависят условия взаимодействия воды с породами, процесс выветривания горных пород, тип почвообразования и растительности и характер разложения последней, что в свою очередь влияет на формирование минерализации воды. Огромно влияние такой важнейшей климатической характеристики, как температура воздуха, пород, почвы и природных вод данной местности, так как известно, что скорость химических реакций изменяется в 2—3 раза при изменении температуры на 10 °С. Климатические условия определяют не только количество, но и характер атмосферных осадков (дождь или снег), их распределение в течение года, условия миграции различных элементов, промерзаемость почвы, существование многолетней мерзлоты, с чем тесно связан гидрохимический режим природных вод на поверхности земли и вблизи нее. На минерализацию и состав малорастворимых веществ влияет и замерзание воды. В аридном климате на минерализацию поверхностных и грунтовых вод решающее влияние оказывает так называемое испарительное концентрирование.

Влияние климата на химический состав воды настолько существенно, что часто является решающим фактором, определяющим не только минерализацию воды, но и ее химический состав.

Климат создает общий фон, на котором происходит большинство процессов, влияющих на формирование химического состава природных вод.

6.1.1.6. Рельеф

Рельеф местности косвенно влияет на минерализацию воды, способствуя вымыванию солей из толщи пород. Глубина эрозионного вреза реки облегчает поступление в реку более минерализованных грунтовых вод нижних горизонтов. Этому же способствуют и другие виды депрессий (речные долины, балки, овраги), улучшающие дренирование водосбора. Это особенно существенно для горных условий. Горы, с одной стороны, непосредственно влияют на минерализацию воды благодаря увеличению поверхности контакта воды с породами, а с другой — обуславливают вертикальную климатическую зональность, направление воздушных масс и различие освещенности склонов. Рельеф, влияя на скорость стекания воды, определяет время ее контакта с почвами и породами, скорость фильтрации через них и возможность заболачивания.

В областях с аридным климатом рельеф выступает в качестве одного из ведущих факторов формирования химического состава природных вод. Если бессточная котловина собирает поверхностный сток и одновременно дренирует подземные воды (является местом их разгрузки), то вследствие высокой испаряемости в котловине образуются соляные и самосадочные озера. Если дно бессточной котловины лежит выше уровня грунтовых вод и в то же время она аккумулирует поверхностные воды, то при достаточной проницаемости пород, слагающих ее дно, котловина может явиться «областью питания» грунтовых вод и под ее дном формируется линза пресных и солоноватых вод.

Положительные формы рельефа являются местами рассоления, а отрицательные — засоления. При расчлененном рельефе на водораздельных участках поверхностные воды пресные, а в пониженных — соленые. Грунтовые же воды в этом случае на водоразделах и на склонах не засоляются в связи с хорошим стоком.

6.1.1.7. Водный режим

Водный (гидрологический) режим имеет существенное значение в формировании химического состава природных вод и в то же время в свою очередь зависит от ряда физико-географических условий.

Химический состав воды рек зависит от времени наступления половодья, его продолжительности, характера их питания. На изменение химического состава воды рек влияет также и их протяженность, которая определяет различие гидрологического режима отдельных частей реки, наличие притоков, протекание

реки через водоем и др. Наличие стока из озера определяет минерализацию воды, водообмен между отдельными его частями. Минерализация подземных вод очень сильно зависит от степени влияния поверхностных вод на данный водоносный горизонт, наличия трещин, скорости движения воды в породах.

Огромное влияние на химический состав воды и его изменение с течением времени оказывают источники питания водного объекта и их соотношение. В период максимума снегового питания вода в реках, озерах и водохранилищах имеет более низкую минерализацию, чем в период, когда большая часть питания осуществляется за счет грунтовых и подземных вод. Это обстоятельство используют при регулировании наполнения водохранилищ и сброса из них воды. Как правило, водохранилища наполняют в период весеннего половодья, когда приточная вода имеет меньшую минерализацию.

Помимо рассмотренных условий, на химический состав воды в конкретной обстановке воздействует еще целый ряд более мелких косвенных обстоятельств, определяемых типом водного объекта и окружающими условиями. Химический состав воды в водоемах и водотоках не может быть одинаковым на всем их протяжении. Изменения, происходящие в течение года в характере питания, интенсивности инсоляции, испарении, интенсивности биологических процессов, создают непрерывное изменение химического состава воды во времени — в течение года и даже суток. Степень этого изменения у различных типов водных объектов зависит от их размера и ряда других условий, особенно заметно и быстро проявляясь, например, у небольших рек. Поэтому химический состав природных вод так разнообразен.

Наблюдающаяся систематическая изменчивость состава воды во времени и ее закономерности составляют гидрохимический режим водного объекта, изучение которого является одной из важнейших задач гидрохимии.

Таким образом, гидрохимический режим теснейшим образом связан с гидрологическим режимом и водный баланс является основой для составления баланса химических веществ водных объектов.

6.1.1.8. Взвешенные вещества

Химическая и механическая эрозия, характеризуемые стоком взвешенных наносов, являются лишь разными формами проявления одного и того же процесса — водной эрозии земной поверхности. Поэтому ионный сток и сток взвешенных наносов имеют много общего в генетических факторах. Однако значимость последних для каждого из видов стока не всегда равноценна. Для обоих видов стока имеют значение климатические условия, характер почвенного покрова и пород, однако для стока наносов по сравнению с ионным стоком большую роль играет рельеф местно-

сти, уклоны русла и скорость течения, а также вид растительности.

Существенное различие в переносе взвешенных наносов и растворенных соединений зависит от их неодинаковой стабильности и в водном растворе. Взвешенные вещества, как бы дисперсны они не были, неустойчивы в растворе, и седиментация их является вопросом времени, поэтому они переносятся водой на значительно меньшие расстояния, чем растворенные вещества.

Ввиду того что взвешенные наносы являются продуктом механической эрозии, протекающей на водосборе, их состав близок к составу почв и пород, слагающих водосбор. Наиболее высокодисперсные их частицы диаметром 0,05 мм и менее обладают теми же обменными свойствами, что и почвы и породы, из которых образовались взвешенные вещества. Поэтому в воде взвешенные вещества несколько изменяют свой состав по сравнению с составом материнских почв и пород. Этому способствуют и такие внутриводоемные процессы, как распределение наносов в потоке по крупности и плотности и как следствие этого в какой-то степени и по минералогическому составу.

Взвешенные наносы при осаждении частично увлекают с собой (соосаждают и сорбируют) продукты окисления органических веществ, гидроксиды металлов, некоторые загрязняющие вещества, чем также способствуют в некоторой степени изменению химического состава воды. В процессе переноса и переотложения в водных объектах взвешенные наносы частично истираются и еще больше диспергируются, что способствует частичному их растворению. Все это указывает на довольно активное участие взвешенных наносов в формировании химического состава природных вод.

6.1.1.9. Донные отложения

Донные отложения (наносы) образуются из оседающих взвешенных наносов (веществ), и разделение этих двух видов стока наносов несколько условно, так как в определенные моменты времени в зависимости от крупности частиц и скорости потока наносы могут оседать на дно или переходить во взвешенное состояние. Переходу во взвешенное состояние способствует турбулентность потока, вызываемая ветром и повышением уровня воды. Накопление донных отложений происходит при снижении скорости течения потока, что особенно заметно при впадении рек в озера и водохранилища, где, как правило, донные отложения в большей степени участвуют во внутриводоемных процессах, чем в реках.

Помимо отложений наносов, поступающих из основной реки и притоков, впадающих в озера и водохранилища, значительный объем отложений образуется в результате отмирания водной растительности, илообразования, а в сравнительно «молодых» водохранилищах также за счет подмыва и обрушения их берегов.

Донные отложения содержат большое количество минеральных компонентов и органических веществ в высокодисперсном состоянии и поэтому представляющих собой хорошую питательную основу, на которой активно развиваются бактерии и более высокоорганизованные животные организмы.

Между донными отложениями и водой происходит непрерывный процесс обмена, при котором в отложения переходят взвешенные наносы, коллоиды гидроксидов металлов, отмершие растительные и животные остатки, продукты окисления органических веществ. Частично могут оседать инородные для природных вод вещества (загрязняющие) и т. д. Из донных отложений в воду могут поступать ранее осевшие вещества в случае изменения гидродинамических условий. Кроме того, из донных отложений могут переходить в воду образовавшиеся в иле газы (CO_2 , H_2 , N_2 , H_2S , CH_4), перешедшие в растворенное состояние соединения азота, фосфора, некоторые металлы, карбонаты, сульфаты, хлориды и др. Очень важное значение имеет возможное влияние донных отложений на химический состав воды в виде так называемого вторичного загрязнения, когда ранее перешедшие из воды в донные отложения загрязняющие вещества в результате окислительно-восстановительных процессов, сдвига физико-химического равновесия между донными отложениями и водой, под влиянием биохимических и других процессов могут вновь переходить из отложений в раствор или в процессе превращения давать ядовитые растворимые продукты. При этом водный объект, как будто справившийся с загрязняющими веществами в процессе самоочищения, вновь оказывается загрязненным. Этот чрезвычайно важный процесс мало изучен и требует к себе пристального внимания.

Вопрос направленности потока циркуляционного обмена подвижных форм элементов в системе «вода — донные отложения», является очень сложным и не всегда однозначно определяемым. Помимо гидродинамических факторов, в основном регулирующих условия взаимодействия водного потока с массой донных отложений, большое значение имеет окислительно-восстановительный потенциал воды и особенно донных отложений. При четко выраженных окислительных условиях $E_h = +500$ мВ.

Резкое влияние донных отложений на качество воды возможно только в случае взмучивания слоя загрязненных донных отложений, когда определяющим в процессе циркуляции является турбулентная диффузия. Без определяющего воздействия гидродинамического фактора на взаимодействие в системе «вода — донные отложения», находящейся даже в восстановительных условиях, когда резко повышается подвижность различных форм металлов, их миграционный поток из донных отложений в воду определяется уравнением молекулярной диффузии [43]. В этом случае влияние донных отложений на качество воды может носить длительный характер, хотя и будет иметь значительно меньшие масштабы, чем при турбулентной диффузии.

6.1.2. Процессы формирования химического состава природных вод

Природная вода, соприкасаясь с породами, атмосферным воздухом и органическим веществом, постоянно изменяет свой химический состав. Такого рода изменения связаны не только с физико-химическими процессами, переводящими вещество в раствор или выводящими его из раствора. Они могут быть вызваны процессами испарения, вымораживания, жизнедеятельности организмов и др.

В самом общем виде основные процессы, формирующие состав природных вод, по принципу их действия разделяют на следующие группы [43]:

- 1) перенос вещества, осуществляемый по механизму молекулярной и турбулентной диффузии, а также диффузионно-конвективного массопереноса;
- 2) процессы, переводящие вещество в раствор;
- 3) процессы, выводящие вещество из раствора;
- 4) процессы, сочетающие воспроизводство и поглощение растворенного вещества.

Перечисленные процессы вызывают метаморфизацию воды, т. е. изменение их химического состава.

6.1.2.1. Молекулярная диффузия

Диффузия — это миграция химического вещества под действием градиента его концентрации (или, более строго, его химического потенциала). Этот процесс следует отличать от конвекции, которая представляет собой перенос вещества при физическом перемещении среды, его содержащей.

Математически диффузия описывается первым и вторым законами Фика. Первый закон: $I = D \text{grad } c$ или (в одном направлении) $I = -D \, dc/dx$; второй закон: $\partial c/\partial t = -\text{div } I = \text{div } (D \text{grad } c)$ или (в одном направлении) $\partial c/\partial t = D \partial^2 c/dx^2$; здесь I — поток вещества, который представляет собой массу, проходящую через единицу площади в единицу времени; c — концентрация в единицах массы на единицу объема; D — коэффициент диффузии; x — линейное расстояние; t — время; div и grad — векторные операторы, являющиеся лаконичным способом обобщения одномерного случая до трехмерного.

Знак «минус» в первом законе Фика указывает на то, что поток направлен противоположно градиенту концентрации. Первый закон Фика служит в основном для расчетов применительно к стационарным системам, в любой точке которых концентрация не изменяется во времени, второй закон — к системам, которые не находятся в стационарном состоянии.

Коэффициенты диффузии большинства веществ в водном растворе изменяются от 10^{-6} до 10^{-5} см²/с. В твердых веществах они значительно меньше указанных значений.

Диффузия в водонасыщенных донных отложениях осуществляется в основном через поровый раствор, и ее скорость значительно ниже, чем в чистой воде. В природных системах диффузия ионов в донных отложениях сопровождается адсорбцией или реакциями ионного обмена между донными отложениями и раствором. Общим эффектом таких реакций является снижение скорости миграции ионов по сравнению с расчетными данными, основанными только на процессе диффузии.

Все сказанное выше относится к процессу молекулярной диффузии, когда молекулы или ионы диффундируют в статической среде.

6.1.2.2. Турбулентная диффузия

Огромные массы поверхностных вод никогда не бывают неподвижными, причем движение происходит в виде турбулентных, а не ламинарных потоков. Если в такой водной массе существует градиент концентрации некоторых веществ, то процесс смешения, связанный с турбулентным течением, приводит к переносу растворенного вещества, как и при молекулярной диффузии. Этот процесс называется турбулентной диффузией и математически выражается уравнениями, аналогичными уравнениям законов Фика, за исключением того, что константа D , являющаяся теперь коэффициентом турбулентной диффузии, на несколько порядков превышает коэффициент молекулярной диффузии.

6. 1. 2. 3. Диффузионно-конвективный массоперенос

В широком смысле под конвекцией понимают тепло- и массоперенос в движущемся потоке. Если диффузия происходит в покоящейся среде, то необходимым условием конвекции является подвижность самой среды, в которой вещество перемещается массовыми потоками.

В зависимости от движущей силы различают естественную (или свободную) и вынужденную конвекцию. В случае естественной конвекции перемещение вещества происходит под влиянием градиента температуры и градиента концентрации и вызванного им различия плотностей среды. При вынужденной конвекции массоперенос обусловлен главным образом внешним побудителем и сочетает механическое и диффузионное перемещение вещества.

Такого рода диффузионно-конвективный массоперенос наблюдается всюду, где имеются, во-первых, градиенты, напора и, во-вторых, градиенты концентрации растворенных веществ, благодаря которым возникают молекулярные потоки.

Итогом конвективной диффузии является смешение вод различного состава и различной минерализации. В зависимости от объема смешиваемых водных масс, а также влияния некоторых других факторов смешение их сопровождается активизацией процессов массопереноса, перевода солей в раствор или вывода

вещества из раствора. В итоге нарушается динамическое равновесие, установившееся между водным раствором, вмещающей породой и растворенными газами.

Рассмотренные выше процессы являются в основном внутриводоемными, происходящими в водном объекте в основном с уже имеющимся химическим составом воды.

6.1.2.4. Процессы, переводящие вещество в раствор

В естественных условиях вода в чистом состоянии практически не встречается.

Химический состав большей части поверхностных и подземных вод является результатом взаимодействия дождевых вод с породами близ поверхности земли и особенно в почвенной зоне. Воды, просачивающиеся через почву, содержат обычно в 10—100 раз больше растворенного диоксида углерода, чем дождевые воды. Этот диоксид углерода является источником кислотности для большинства реакций выветривания.

В результате выветривания горных пород образуются остаточные продукты и растворимые соли, которые и формируют разнообразный ионный состав природных вод. Воздействие агентов выветривания прежде всего приводит к разрушению горных пород вследствие гидролиза, выщелачивания или растворения.

Под *гидролизом* понимают реакции обменного разложения воды при ее взаимодействии с минералами. Эти реакции приводят к разложению сложных порообразующих минералов и превращению их в менее растворимые (преимущественно глинистые) соединения путем замещения катионов породы на водородный ион воды. Именно гидролизом объясняется переход в раствор ионов из труднорастворимых кристаллических пород (алюмосиликаты, силикаты и т. д.).

Растворение вызывает полное разрушение кристаллической решетки минералов и переход всех ионов в раствор. При *выщелачивании* минерал растворяется частично: кристаллическая решетка разрушается, но не все ионы переходят в раствор. По сравнению с растворением выщелачивание представляет собой более общий процесс. Его воздействию подвержены все горные породы.

Переход ионов в раствор зависит от наличия воднорастворимых солей в породах, состава и минерализации воздействующих на породы вод, наличия органических веществ, скорости перемещения водной массы и некоторых других причин. Оба процесса наиболее активно протекают в подвижной среде, когда вода находится в состоянии, далеком от насыщения солями, и соприкасается с вмещающими породами. Решающее значение имеет растворимость соединений и кинетика растворения.

Большую роль играют гидратация и окисление, сопровождаемые деятельностью живых организмов.

Все эти формы выветривания представляют собой процессы, формирующие состав природных вод.

Выщелачивание, гидратация и окисление всегда сопровождаются противоположными процессами: выпадением в осадок, дегидратацией и восстановлением.

6.1.2.5. Процессы, выводящие вещество из раствора

Основными процессами удаления растворенного вещества из природных вод считаются осаждение, сорбция, соосаждение, или коагуляция, которая по своему механизму близка к кристаллизации солей.

Осаждение происходит при превышении концентрации молекул вещества их произведения растворимости.

Ионы и молекулы растворенных веществ могут удаляться из ненасыщенных солями природных вод вследствие сорбции, т. е. поглощения их различного рода сорбентами. Концентрация рассеянных элементов в природных водах часто значительно ниже той, которую следовало бы ожидать на основании расчетов равновесной растворимости или их поступления в воду из различных источников. Причиной их низких концентраций является адсорбция элементов на твердой фазе. Многие элементы не образуют насыщенных растворов, и для них сорбция является важнейшим механизмом перевода из раствора в твердую фазу.

Выделяют адсорбцию, когда растворенный ион или молекула присоединяются к поверхности ранее существовавшей твердой фазы, и абсорбцию, когда поглощение осуществляется всей ее массой. К хорошим сорбентам относятся глины, органическое вещество, входящее в состав горных пород, почв и илов (гумус, торф и др.), коллоидные формы кремнезема, гидроксиды марганца, железа и алюминия и др.

Сорбция может быть полярной и неполярной. В случае полярной сорбции отрицательно заряженные сорбенты (глины, органическое вещество) поглощают из воды катионы, а положительно заряженные (гидроксиды алюминия, марганца и железа) — анионы. Полярная сорбция обычно носит обменный характер. Ее разновидностью является ионный обмен. Следует, однако, помнить, что обменное поглощение почти всегда сопровождается необменным, при котором ионы закрепляются на сорбенте. Согласно К. К. Гедройцу [14], например, в почвах необменного калия и магния всегда больше, чем кальция. Неполярная сорбция заключается в поглощении из раствора молекул вещества. Такого поглощения глинами и почвами газов и водяных паров.

Адсорбция переходных металлов на оксидах и гидроксидах (особенно алюминия, железа и марганца) сильно связана с рН среды и становится значительной в интервале значений рН гидролиза соответствующего металла.

Гидроксиды марганца и железа являются чрезвычайно тонкозернистыми и имеют большую площадь поверхности (около 200 м²/г), вследствие чего гидроксиды марганца характеризуются крайне высокой адсорбционной емкостью и высоким адсорбцион-

ным сродством к тяжелым металлам. Но процесс поглощения на оксидах марганца нельзя рассматривать как простую адсорбцию. Поглощение, вероятно, включает также фазовые переходы оксидов марганца и катализ окислительно-восстановительных реакций посредством системы Mn^{2+} — оксид — Mn . Там, где концентрации рассеянных элементов контролируются адсорбцией на оксидах марганца и железа, можно ожидать, что концентрация растворенных веществ зависит от значений Eh и pH. Если оксиды растворяются вследствие восстановления, то все адсорбированные металлы высвобождаются.

Соосаждение — это включение растворенных элементов в качестве второстепенного компонента в твердую фазу в момент ее осаждения.

В природных системах, включающих гидроксиды марганца и железа, часто невозможно провести различие между адсорбцией и соосаждением, и термин «адсорбция» или «соосаждение» иногда используется свободно, как объединяющий оба процесса.

Кристаллизация солей из воды способствует изменению геохимической обстановки, за счет чего концентрации ионов солей достигают произведений растворимости. К таким изменениям относятся концентрирование, выделение газов, сдвиг термодинамического, кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного равновесия, смешение водных масс различного состава.

При испарении или вымораживании океанических, морских, озерных и других видов вод происходит концентрирование, приводящее к выпадению солей. С увеличением концентрации выпадение солей происходит в следующей последовательности: карбонатные, сульфатные и, наконец, хлоридные. Такое явление свойственно солеродным бассейнам.

Выпадение карбонатов большей частью связано с дегазацией природных вод, изменением температуры, увеличением степени испарения.

Общий эффект испарения состоит в удалении из раствора чистой воды, поэтому концентрации всех растворенных компонентов при испарении возрастают. Хотя испарение происходит во всех климатических зонах, однако только в относительно аридных условиях концентрирование растворенных веществ становится главным фактором, контролирующим состав воды.

Кристаллизация солей в процессе концентрирования природных вод аридной зоны сопровождается выпадением не только карбонатов и сульфатов, но и хлоридов кальция, магния, натрия, что приводит к образованию солончаков.

6.1.2.6. Обменные процессы вещества

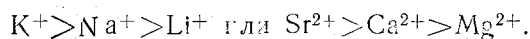
Химический состав воды во многом зависит от процессов, которые переводят одно вещество в раствор и одновременно выводят другое из раствора (ионный обмен, окислительно-восстановительные и биогеохимические реакции).

Ионный обмен — это процесс поглощения твердым веществом, т. е. адсорбции или абсорбции, из воды одних ионов и замены их другими, находящимися в твердом веществе (глинистые минералы, органическое вещество природных вод). Реакции ионного обмена обратимы. Их движущей силой является стремление к установлению химического равновесия между взаимодействующими фазами.

Обменные ионы, сосредоточенные на поверхности сорбента, называются поглощающим комплексом. Степень дисперсности твердой фазы увеличивает способность ее к обмену. Немалую роль играет в этом и состав сорбента, в частности минералогический состав пород. Наибольшая обменная способность у монтмориллонита, наименьшая — у каолинита.

Ионный обмен подчиняется закону действующих масс и протекает в эквивалентных количествах: с увеличением концентрации ионов в растворе возрастает ионный обмен [14].

Энергия обменно-адсорбционных реакций зависит от валентности катионов. Сильно поглощаются многовалентные ионы, слабее — одновалентные. Среди ионов одинаковой валентности энергия поглощения падает с уменьшением относительной атомной массы и радиуса иона:



Направленность катионного обмена зависит от гидрохимической обстановки. Когда, например, гидрокарбонатные или сульфатные кальциевые воды взаимодействуют с породами, содержащими преимущественно поглощенный натрий, катионный обмен приводит к появлению в водах гидрокарбоната натрия: $Ca(HCO_3)_2 + 2Na_{п.к.}^+ \rightleftharpoons 2NaHCO_3 + Ca_{п.к.}^{2+}$ (реакция Гедройца). Если же в породы, поглощающий комплекс которых состоит в основном из кальция, попадают натриевые воды, скажем, морского происхождения, катионный обмен приводит к выходу в раствор кальция (реакция Шукарева): $2NaCl + Ca_{п.к.}^{2+} \rightleftharpoons CaCl_2 + 2Na_{п.к.}^+$. Однако, как показали экспериментальные исследования (А. Н. Бунеев, Н. В. Ткачева, С. З. Сайдаковский, В. Г. Ткачук и др.), чистые хлоридные кальциевые воды при этом не образуются, так как кальций сильнее, чем натрий, адсорбируется породами и труднее переходит в раствор.

Катионообменные реакции на глинистых минералах и цеолитах также могут поддерживать концентрации рассеянных элементов в воде на низких уровнях. Интуитивно трудно ожидать, что эти процессы могут иметь существенное значение, так как главные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) должны конкурировать с рассеянными металлами за адсорбционные позиции твердой фазы и вытеснять эти металлы в раствор. Однако избирательность ионообменного материала к данному иону может быть такой высокой, что ион будет удаляться из раствора, даже если он находится в очень низкой концентрации. Исследований адсорбции рассеян-

ных элементов на глинах еще недостаточно, чтобы делать обобщение. По-видимому, в окислительных условиях адсорбция на гидроксидах марганца и железа является более важной.

Адсорбция на твердом органическом веществе. Растворенное органическое вещество природных вод включает широкий круг соединений — от относительно небольших растворимых молекул до нерастворимых полимерных материалов типа угля и дерева. Концентрация растворенного органического вещества в почвенных растворах обычно много больше, чем в реках и озерах.

Ту часть вещества в щелочной вытяжке из почвы или торфа, которая после подкисления вытяжки выпадает в осадок, называют гуминовыми кислотами, а оставшуюся в растворе — фульвокислотами. Средняя относительная молекулярная масса гуминовых веществ в речной воде равна 1269, а отдельных фракций, выделенных с помощью хроматографии, 528—3095. Гуминовые кислоты представляют собой главным образом высокомолекулярные полимеры с большим числом карбоксильных и фенольных функциональных групп.

Органическое вещество обычно сильно взаимодействует с рассеянными металлами, образуя с ними комплексы хелатного типа. Таким образом, образование комплексов с растворенным органическим веществом может сопровождаться неожиданно высоким содержанием металлов в растворе, а с твердым — удалением металлов из раствора.

Присутствие в растворе органических лигандов также вносит изменения в адсорбцию рассеянных металлов на оксидах и поверхности глинистых минералов.

Если ион металла в растворе сильно закомплексован, его адсорбция может быть подавлена, но в некоторых системах она в действительности даже увеличивается за счет образования тройных металл-лиганд-поверхностных комплексов. В настоящее время детали адсорбции рассеянных металлов на твердом органическом веществе изучены так мало, что никаких точных количественных предсказаний сделать нельзя.

Поглощение живыми организмами. Для элементов, используемых организмами в относительно больших количествах (N, P, иногда C, K, Ca, Si), биологические процессы в поверхностных водах часто являются доминирующим фактором, регулирующим содержание в них указанных элементов. Для элементов, используемых в малых количествах (Mn, Cu, Ni, Mo, Se), поглощение организмами, вероятно, значительно влияет на концентрации элементов в растворах только в природных водах, где эти концентрации вообще являются низкими. В воде, где их концентрации высоки, например в загрязненных сточных водах, количества элементов, удаляемые организмами, по-видимому, незначительны, по сравнению с их количествами в растворе или количествами, удаляемыми процессами адсорбции.

6.2. ФОРМИРОВАНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Главными компонентами минерального состава природных вод являются ионы солей соляной, серной и угольной кислот с металлами натрием, калием, магнием и кальцием. Они составляют в пресных водах свыше 90—95 %, а в высокоминерализованных — свыше 99 % всех растворенных веществ.

Обычно нижним пределом концентрации для главных ионов считают 1 мг/дм³, поэтому в ряде случаев, например для морских и некоторых подземных вод, к главным компонентам можно отнести также Br^- , B^{3+} , Sr^{3+} и др.

Однако ионная форма главных компонентов свойственна в полной мере лишь маломинерализованным водам. При увеличении концентрации между ионами усиливается взаимодействие, направленное на ассоциацию, т. е. процесс, обратный диссоциации. При этом образуются ассоциированные ионные пары, нейтральные (CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , CaCO_3^0) или несущие заряд (MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+).

Происхождение анионного состава воды связано главным образом с газами, выделявшимися при дегазации мантии. Состав этих газов сходен с составом современных вулканических газов, что подтверждает сопоставление вулканических газов с газами, растворенными в веществе метеоритов и изверженных пород. Следовательно, как в прошлом, так и теперь в атмосферу наряду с водяным паром поступают газообразные водородистые соединения хлора (HCl), азота (NH_3), серы (H_2S), брома (HBr), углерода (CH_4) и кислородные соединения углерода (CO_2 и CO).

На протяжении многих миллионов лет в атмосферу поступали азот, диоксид углерода, водород и кислород. Из этих газов наиболее устойчивым был азот, содержание остальных трех газов уменьшалось по мере их возникновения. Так, диоксид углерода связывался при фотосинтезе и при химическом выветривании кристаллических пород, водород терялся как наиболее легкий газ в космическом пространстве (так называемый процесс диссипации), а кислород расходовался на окислительный процесс, в частности окисление соединений железа и газов. Важнейшим моментом было установление в атмосфере постоянного содержания кислорода, который ознаменовал собой новый этап эволюции атмосферы — появление окислительной атмосферы.

В воде появились сульфатные, нитратные ионы и анионы других кислородных кислот. К процессам химического выщелачивания алюмосиликатов прибавилось окисление сульфидов и серы на материке. На дне высыхающих континентальных морей образовались отложения гипса, ангидрита.

Происхождение катионов природных вод связано с изверженными кристаллическими породами, хотя, возможно, часть катионов выносилась и непосредственно из недр земли.

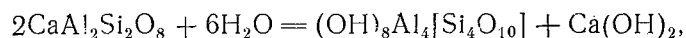
Разложение изверженных пород происходило под действием воды, усиливаемым присутствием кислых продуктов, поступающих из недр земли. Образовавшиеся на земле продукты сносились текучими водами в моря и океаны. По химическому составу изверженные кристаллические породы, слагающие основную часть земной коры, преимущественно принадлежали к алюмосиликатам сложного состава, по минералогическому составу — главным образом к полевым шпатам (63—65 %) (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Главные породообразующие минералы всех изверженных пород (по А. Н. Заварицкому)

Минерал	% общего состава	Минерал	% общего состава
Кварц	2—12	Роговая обманка, биотит или пироксен	19—20
Плагиоклаз (альбит, анортит)	47	Магнетит и апатит	5
Ортоклаз	16—18		

Несмотря на кажущуюся прочность изверженных пород, с течением времени они медленно подвергались распаду, который не совсем точно называют выветриванием. Сначала происходит физическое выветривание, т. е. размельчение породы под действием колебаний температуры, растрескивание при замерзании воды, механическое истирание и пр. Сразу же начинается химическое выветривание. Например, альбит и анортит, образующие наиболее распространенный породообразующий минерал плагиоклаз, подвергаются химическому выветриванию под действием воды по следующим схемам:



а другой широко распространенный минерал — ортоклаз — по схеме



При наличии анионов кислот (угольная, соляная или серная) образуется не гидросиликат, а соль соответствующей кислоты (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ или Na_2SO_4 и CaSO_4), а кремниевая кислота выделяется в виде SiO_2 или более сложного минерала.

Таким образом, в результате химического выветривания, с одной стороны, образуются нерастворимые продукты выветривания, в частности глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, галлуазит, гидрослюда и др.) и разновидности оксида кремния (кварц, опал и др.), с другой — различные растворимые в воде гидрокарбонатные, или сернокислые, или хлористые соли, образующие в растворе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- (при окислении

сульфидов). Кроме того, образуются HSiO_3^- , недиссоциированная кремниевая кислота H_4SiO_4 . В небольшом количестве переходят в раствор также ионы других элементов.

Следовательно, катионы природной воды образовались преимущественно в процессе разложения алюмосиликатов земной коры, с чем и связано преобладание в катионном составе Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , а анионы — в процессе разложения главным образом продуктов дегазации мантии.

Под влиянием климатических и других условий ионный состав природных вод изменяется и приобретает характерные черты, иногда специфические для различных видов природных вод (атмосферные осадки, реки, озера, подземные воды).

Атмосферные осадки из всех природных вод наименее минерализованы, но по химическому составу растворенных в них веществ они не менее разнообразны, чем другие природные воды. Источником их состава являются аэрозоли атмосферы. Аэрозоли — это пылевидные минеральные частицы коры выветривания, высокодисперсные агрегаты растворимых солей различной степени увлажненности, мельчайшие капли растворов газовых примесей (SO_2 , HCl и др.), частицы дыма, органические вещества самого разного состава и, наконец, мельчайшие организмы и их остатки (споры, пыльца растений, микробы и др.). По химическому составу аэрозоли отражают состав подстилающей поверхности, а также процессы взаимодействия в атмосфере твердого вещества и воды. Ионный состав их довольно разнообразен.

При колебаниях средней многолетней минерализации атмосферных осадков в европейской части СССР в пределах 10—20 мг/дм³ и экстремальных значениях для всей территории 3—4 и 50—60 мг/дм³ ионный состав характеризуется пестротой, причем среди анионов большей частью преобладает SO_4^{2-} или HCO_3^- , а среди катионов в зависимости от степени удаленности от побережья Ca^{2+} или Na^+ .

Непосредственно у побережья при ветре, дующем с моря, в результате ветрового механического выноса солей концентрация хлора в осадках бывает повышенной. По мере удаления от побережья относительная концентрация Cl^- падает, а SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} , наоборот, повышается. Причиной повышения содержания SO_4^{2-} и Ca^{2+} является обогащение атмосферы аэрозолями континентального происхождения.

По мере продвижения в глубь континента часть морских аэрозолей вымывается. Наибольшие изменения испытывает концентрация SO_4^{2-} . Если увеличение содержания Ca^{2+} и Na^+ связано, скорее всего, с минеральной пылью почв и пород, на поверхности которых всегда присутствуют эти соли, то увеличение содержания SO_4^{2-} обусловлено, с одной стороны, окислением SO_2 и H_2S , с другой — поднятием сернокислых солей с засоленных поверхностей. Не поддаются даже приблизительной оценке громадные

количества солевых частиц, поднимаемых с почв, соляных озер, поверхности льда, удобрений (суперфосфата) и, наконец, выбрасываемых химическими и металлургическими производствами.

Воды большинства рек принадлежат к гидрокарбонатному классу. Площадь, занимаемая бассейнами этих рек, составляет около 83 % территории Советского Союза. По составу катионов эта вода относится почти исключительно к группе кальция; гидрокарбонатные воды с преобладанием магния и натрия — крайне редкое явление.

Из природных вод гидрокарбонатного класса наиболее распространены воды малой минерализации. Они занимают значительную площадь на севере европейской части и большую территорию азиатской части СССР, особенно в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке. Их распространение повсеместно совпадает с залеганием почв тундры, бедных растворимыми солями, но обогащающих воды органическими веществами, а на востоке территории большая часть относится, кроме того, к зоне многолетней мерзлоты.

Значительно меньше распространены природные воды средней минерализации. Они занимают почти всю среднюю полосу европейской части СССР в зоне лесов и лесостепей. Еще меньше площадь, занимаемая бассейнами рек с водами повышенной минерализации. Они распространены преимущественно на юге европейской части СССР в зонах лесостепей и степей. Эти реки дренируют типичные и тучные черноземы, часто залегающие на плотных карбонатных породах с многочисленными вкраплениями солодей.

Гидрокарбонатные воды с минерализацией свыше 1000 мг/дм³ встречаются очень редко. Это связано с особенностями растворения и существования в растворе гидрокарбонатов кальция и магния. Для поддержания в растворе этих соединений необходимы соответственно значительные концентрации диоксида углерода. Например, для воды, содержащей около 5 ммоль НСО₃⁻ при 4 ммоль Са²⁺, требуется не менее 2 ммоль СО₂, т. е. 88 мг/дм³. Отсюда становится понятной ограниченность концентрации НСО₃⁻ в поверхностных водах, редко превышающей в реках 250 мг/дм³, так как столь высокая концентрация диоксида углерода неустойчива в поверхностных водах из-за малого парциального давления этого газа в атмосфере. Все же вследствие непрерывного поступления в воду диоксида углерода при разложении органических веществ в почвах и медленного установления абсорбционно-гидратационного равновесия СО₂ в воде и атмосфере и, наконец, вследствие возможности существования пересыщенных растворов карбоната кальция речные воды с содержанием НСО₃⁻ до 3—4 ммоль/дм³ (180—240 мг/дм³ в пересчете на количество вещества эквивалентов) практически устойчивы в природных водах.

Реки с водой, относящейся к сульфатному классу, сравнительно малочисленны. Они распространены преимущественно в степ-

ной полосе и частично в полупустынях. Общая площадь, занимаемая бассейнами этих рек, составляет примерно 3—4 % речных бассейнов СССР. К ним относятся также реки, расположенные значительно севернее, например в бассейне Онеги и Чусовой, в районе Средней Волги.

В составе катионов природных вод сульфатного класса, так же как и в водах гидрокарбонатного класса, преобладает кальций. Однако ряд рек сульфатного класса относится к группе натрия.

По минерализации воды сульфатного класса значительно превосходят воды гидрокарбонатного класса. Речные сульфатные воды с малой и средней минерализацией встречаются сравнительно редко. Наиболее характерна для этих рек повышенная, а иногда и высокая минерализация воды. В отдельных случаях общее содержание ионов в ней достигает 4 ‰ и даже превышает 5 ‰ (р. Кума).

Реки, воды которых относятся к хлоридному классу, встречаются почти так же редко, как и реки, в воде которых преобладают сульфаты. Площадь бассейнов этих рек составляет около 7 % площади всех бассейнов, причем они расположены почти в одном массиве — от нижнего течения р. Волги на западе до верховьев р. Оби на востоке. К этой территории относятся преимущественно степные районы и полупустыни. Преобладающими катионами природных вод хлоридного класса являются главным образом ионы натрия. Воды хлоридного класса отличаются высокой минерализацией — свыше 1000 мг/дм³, реже от 500 до 1000 мг/дм³.

Приведенная характеристика ионного состава речной воды относится к периоду летней межени. До некоторой степени она характеризует состав и в период ледостава. Существенно иная, значительно меньшая минерализация воды, замечается, наблюдается в период весеннего половодья.

В распределении ионного состава речной воды на территории СССР наблюдается определенная закономерность. Имеется общая тенденция к увеличению минерализации воды на большей территории европейской части СССР с севера на юг и с запада на восток, а в азиатской части страны — с севера на юг с максимально минерализованными водами в районах Северного Казахстана, южной части Западной Сибири и Южного Приуралья.

Зональность ионного состава речных вод объясняется не только действием климатических условий настоящего времени, но и в значительной мере климатом прошлого. Степень выщелоченности почв и пород, наличие в них легкорастворимых солей или засоленность почв — это естественный результат многовекового воздействия соответствующих климатических условий.

Нарушают зональность химического состава воды рек на территории СССР различия состава пород и условий их залегания. Минерализация и химический состав воды озер в отличие от рек меняется в очень широких пределах.

Реки с минерализацией воды свыше 0,1—0,2 ‰, в каких бы условиях они ни находились, — очень редкое явление, в то время

как минерализация воды озер бывает от очень низкой, в несколько десятков мг/дм³ (т. е. мало отличающейся от дождевой), до очень высокой 30—35 ‰ (соляные озера с рассолом, до предела насыщенного солями).

Различие в минерализации отражается и на ионном составе воды озер. В нем наблюдаются закономерности, которые свойственны и составу речной воды. С увеличением минерализации озерной воды происходит относительный рост ионов в ее составе в такой последовательности: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$.

При минерализации до 500—1000 мг/дм³ в озерной воде преобладают гидрокарбонатные ионы, свыше 1 ‰ — чаще всего сульфатные, а по достижении 3—5 ‰ в зависимости от литологических особенностей водосборной площади — сульфатные или хлоридные воды. В составе катионов озерных вод преобладающая роль кальция сохраняется лишь до 1—2 ‰. При дальнейшем росте минерализации эту роль начинают играть ионы натрия. Ионы магния, так же как и во всех других водах, сохраняют при всех минерализациях промежуточное положение. Причина подобного распределения ионного состава заключается в различной растворимости солей.

подавляющая часть пресных озер, так же как и рек, по составу вод гидрокарбонатно-кальциевые. К ним, например, относятся такие крупнейшие озера Советского Союза, как Байкал, Ладожское, Онежское, Таймыр, и зарубежные — Верхнее, Гурон, Мичиган, Виктория, Танганьика [1].

Исключительным разнообразием химического состава, в том числе и ионного, отличаются подземные воды. Состав воды бывает всех классов, групп и типов.

Ионный состав подземных вод прежде всего зависит от условий их формирования и залегания. В СССР наиболее широко распространена схема вертикальной гидродинамической зональности подземных вод, разработанная Н. К. Игнатовичем, Н. И. Толстихиным, Б. Н. Личковым, Ф. А. Макаренко и др. Согласно этой схеме, подземные воды разделяются по глубине залегания на три зоны: а) зону активного водообмена (верхняя зона), воды которой находятся выше местного базиса эрозии, дренируются реками и подвержены воздействию фильтрующихся сверху поверхностных вод; эта зона более или менее подвержена и воздействию кислорода; б) зону затрудненного водообмена (средняя зона), которая является промежуточной и в зависимости от местных условий отражает частично свойства верхней и нижней зон; в) зону относительно застойных вод (нижняя зона), изолированную от воздействия поверхностных вод; смена водных масс осуществляется здесь лишь в течение геологического времени.

Среди подземных вод верхней зоны наиболее подвержен изменению состав почвенных вод (верховодка) и вод верхнего постоянного водоносного горизонта, т. е. грунтовых вод [1]. В. А. Ковда выделил четыре основные стадии формирова-

ния химического состава грунтовых вод засушливых зон [27]:

1) стадия силикатно-карбонатных вод с малой минерализацией и характерным преобладанием в составе HCO_3^- , Ca^{2+} , CO_3^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и силикатов. При насыщении воды некоторые из этих ионов выпадают из раствора в осадок в виде карбонатов и силикатов;

2) стадия сульфатно-карбонатных вод, для которых характерна более повышенная минерализация (3—5‰) и выпадение в осадок (при насыщении карбонатов и сульфатов кальция совместно с соединениями кремния);

3) стадия хлоридно-сульфатных вод, наступающая в отдельных районах при различной минерализации. Например, для Кулундинской степи она наступает при минерализации свыше 5—10‰, для Каспийской низменности — свыше 5‰. Верхний предел этой стадии может быть при весьма высоких минерализациях в зависимости от соотношения ионов (при $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$). Для этой стадии характерно выпадение в осадок не только CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , но и частично Na_2SO_4 ;

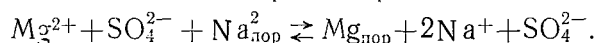
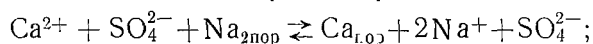
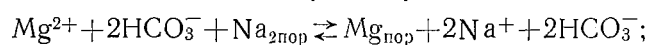
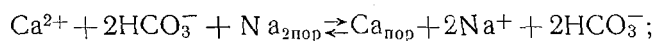
4) стадия сульфатно-хлоридных вод, наиболее поздняя в общем росте минерализации грунтовых вод. Наступает при близком расположении к поверхности (1—1,5 м) подземных вод в бессточных областях. Средняя концентрация не менее 2,0‰. Под солонцами она часто достигает больших значений — 30—70‰, а иногда, особенно в соляных грязях, 150—200‰. Эта стадия характеризуется насыщенностью не только силикатно-карбонатными солями кальция, но и сульфатами натрия, выпадающими в осадок. При столь сильно возросшей минерализации большое значение для этих подземных вод имеют процессы катионного обмена Na^+ в растворе на Mg^{2+} и Ca^{2+} в породах. Однако вследствие того, что в грунтовых водах не достигаются концентрации, при которых начинается выпадение NaCl , в них даже при большой минерализации редко наблюдается преобладание Ca^{2+} и Mg^{2+} над Na^+ .

Минерализация подземных вод осадочных пород, по И. К. Зайцеву, связана в основном с условиями осадкообразования. В артезианских бассейнах, сложенных осадками пресноводных бассейнов, высокоминерализованные воды, как правило, отсутствуют. Наоборот, засолены осадки и воды морского происхождения, причем между характером солей и минерализацией воды существует связь. Минерализация подземной воды зависит от стадии, до которой происходило концентрирование воды древнего моря, характеризующейся соответствующим составом солей, выпадавших в этих условиях в твердую фазу. В бассейнах, осадки которых образовались в условиях шельфа при постоянной связи с океаном и являлись преимущественно малорастворимыми соединениями кремния и CaCO_3 , минерализация этих подземных вод умеренная (до 3—5‰), а состав сульфатно-хлоридный. В подземных бассейнах, в разрезе которых встречаются Доломиты хемогенного про-

исхождения, минерализация достигает 7—8‰, а при наличии гипса 14—27‰. В отложениях мелководных эпиконтинентальных морей, имевших лишь незначительный водообмен с океаном, в которых минерализация воды достигала 27—35‰, выпадали осадки галита. В осадках полностью высохших дельтовых лагун, где встречаются калийные соли, подземные рассолы часто имеют минерализацию свыше 350‰.

Изменения минерализации подземных вод средней зоны вызывают соответственно изменения и их ионного состава.

Если в засоленные толщи морских осадков поступают пресные воды, то они, вступая в обменные реакции с поглощенным комплексом пород («пор»), обогащенных натрием, постепенно обменивают его на кальций. При этом происходит следующее формирование подземных вод типа I или II:



Образование подземных вод типа I будет происходить при отсутствии в породах CaSO_4 , иначе образуются воды типа II.

При дальнейшей фильтрации через засоленные галитом породы в воде увеличивается концентрация ионов Na^+ и Cl^- и обмен Ca^{2+} из воды на Na^+ в породе прекращается. При этом достигается адсорбционное равновесие: $\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_{2\text{пор}} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{Ca}_{\text{пор}}$.

Увеличение содержания Ca^{2+} за счет растворения гипсов при этом приостанавливается, так как достигается произведение растворимости $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = L_{\text{CaSO}_4}$.

При дальнейшем растворении галита и достижения еще более высокой концентрации Na^+ обменное равновесие будет происходить в обратном направлении с заменой Ca^{2+} и Mg^{2+} в породе на Na^+ из раствора. В этом случае образуются уже воды типа III.

Воды нижней зоны занимают самые глубокие слои артезианских бассейнов и часто образуют мощные напорные системы. Они наиболее изолированы от земной поверхности и большей частью практически совершенно разобщены с ней в данную геологическую эпоху; их часто называют поэтому также водами закрытых структур.

По ионному составу воды нижней зоны почти исключительно хлоридные. В составе катионов большей частью преобладает Na^+ , второе место занимает Mg^{2+} , реже Ca^{2+} . Соотношение между ионами этих вод соответствует главным образом типу III.

Кроме подземных вод, имеющих индекс $\text{Cl}_{\text{IIIa}}^{\text{Na}}$ и $\text{Cl}_{\text{IIIa}}^{\text{NaMg}}$, в нижней зоне распространены воды с индексом $\text{Cl}_{\text{IIIb}}^{\text{NaMg}}$, реже встречаются воды $\text{Cl}_{\text{IIIb}}^{\text{NaCa}}$ и даже $\text{Cl}_{\text{IIIb}}^{\text{CaNa}}$ и $\text{Cl}_{\text{IIIb}}^{\text{Ca}}$, характерные для самых нижних пластов центральных частей бассейнов. Они из-

вестны, например, в бассейнах Ангаро-Ленском, Западно-Туркменском, Русской платформы, Мичиганском (США) и др.

Хлоридно-кальциевые воды типа III, т. е. имеющие индекс Cl_{III}^{Ca} , представляют собой крепкие рассолы. Максимальная минерализация их достигает 500—600‰ (Ангаро-Ленский бассейн). Эти, своеобразные по составу воды, отличаются и другими особенностями: высоким содержанием брома, иода, бора, лития, стронция, рубидия, калия. Они часто обладают повышенной температурой.

Минеральные воды как по минерализации, так и по концентрации и соотношению между главными ионами весьма разнообразны. Тесная связь между химическим составом минеральных вод, с одной стороны, и составом пород и гидрогеологическими условиями — с другой, является наиболее характерными условиями формирования их ионного состава. А. И. Дзенс-Литовский и Н. И. Толстихин составили карту-схему размещения различных групп (провинции) минеральных вод на территории СССР:

1) группа гидрокарбонатно-кальциевых и магниевых (режекарбонатно-натриевых) холодных и теплых подземных вод, газифицирующихся CO_2 ;

2) группа натриевых вод переменного анионного состава, термальных, обычно слабоминерализованных, газифицирующихся азотом, который в некоторых случаях (мощные молодые осадочные толщи) замещается метаном;

3) группа соленых сильно-минерализованных подземных вод, обычно холодных, практически безгазовых или газифицирующихся азотом в поверхностных слоях или метаном в более глубоких.

Первая группа (провинция) расположена на южных и восточных окраинах СССР и условно на северо-востоке азиатской части СССР.

Вторая провинция охватывает центральную и периферическую части альпийской складчатой зоны и связана как с изверженными кристаллическими, так и с измененными осадочными породами. Формирование химического состава этих вод происходит на значительной глубине (до 2—3 тыс. м), в связи с чем большинство подземных вод относится к термальным.

Третья провинция характеризуется высокоминерализованными водами с преобладанием Cl^- и SO_4^{2-} и имеет на территории СССР наиболее широкое распространение. Она существенно отличается от двух предыдущих провинций тем, что здесь развиты мощные толщи соленосных и гипсоносных осадочных пород, сильно минерализующих воду. Воды этой провинции приурочены к большим и малым гидрогеологическим бассейнам открытого и замкнутого типа. Воды обладают низкой температурой, что указывает на небольшую глубину, с которой они поднимаются, хотя в отдельных случаях в буровых скважинах имеется горячая вода.

Данные о генетических циклах формирования подземных вод, условиях формирования и преобладающем ионном составе приведены в табл. 2 прил. к главе 6.

6.3. ФОРМИРОВАНИЕ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ ВОД

К биогенным элементам в природных водах относятся азот, фосфор и кремний в различных соединениях. Они имеют особое значение в развитии жизни в водоемах и водотоках. Азот и фосфор являются обязательными составными частями тканей каждого живого организма. Их роль в природных водах аналогична роли азотных и фосфорных удобрений для сельскохозяйственных культур, без них не могли бы развиваться и водные растения, а следовательно и животные. В свою очередь концентрации биогенных элементов и их режим целиком зависят от интенсивности биохимических и биологических процессов, происходящих в водных объектах. Выделение этой группы до некоторой степени условно, так как в жизненных процессах, происходящих в природных водах, участвуют и ряд других элементов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и др.).

Минеральные соединения азота (нитраты, нитриты, аммоний) совершенно необходимы для жизни растений как питательные вещества. Они усваиваются растениями в процессе фотосинтеза и входят в состав тканей их организмов, а если этими растениями питаются животные, то и в состав животных организмов. При интенсивном развитии водных растений минеральный азот может быть полностью извлечен из воды. В этом случае дальнейший рост растений приостанавливается.

Обратный переход азота из сложных органических соединений в минеральные формы, называемый процессом регенерации биогенных элементов, может происходить при биохимическом распаде содержащих азот органических соединений.

6.3.1. Соединения азота

Конечным минеральным продуктом сложного процесса распада содержащих азот органических веществ является аммиак, или ионы аммония. Ионы аммония усваиваются растениями при фотосинтезе и могут быть окислены в нитриты и нитраты. Этот процесс происходит в присутствии кислорода под действием бактерий и имеет две фазы. Первая фаза — переход NH_4^+ в NO_2^- — осуществляется под воздействием бактерий-нитрификаторов (семейство *Bacteriaceae*, род *Nitrosomanas*) по схеме $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 = \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$.

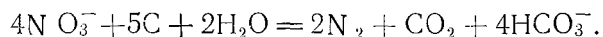
Процесс нитрификации на этом не останавливается; нитритные ионы очень неустойчивы, и под воздействием других бактерий (род *Nitrobacter Win*) они окисляются далее в нитратные ионы: $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$ (вторая фаза).

Процесс нитрификации может протекать только в аэробных условиях.

Возможно, что в поверхностных слоях воды при интенсивном воздействии ультрафиолетовых лучей происходит окисление аммония химическим путем. Не исключена возможность осуществле-

ния этой реакции и при каталитическом воздействии ферментов. Нитратные ионы, наряду с некоторыми другими минеральными соединениями, являются конечным продуктом распада органического вещества.

Процессом, направленным на уменьшение содержания в воде связанного азота, является денитрификация, протекающая при недостатке кислорода и наличии безазотистых веществ (крахмал, клетчатка и др.), на окисление которых расходуется кислород нитратов. При этом азот выделяется в свободном состоянии:



Процесс денитрификации с точки зрения развития органической жизни нежелателен, так как переводит связанный азот, необходимый для построения белка, в свободное состояние — в атмосферу.

Таким образом, в воде происходит круговорот соединений азота по схеме

растения → животные → продукты распада → N H_4^+ → N O_2^- → N O_3^- → → растения.

Кроме того, существует большой круговорот азота на Земле, включающий сушу и атмосферу.

Кроме указанных естественных источников минеральных соединений азота в природных водах существует источник, приобретающий все большее значение — поступление соединений азота с промышленными и особенно хозяйственно-бытовыми сточными водами. Эти соединения являются одним из показателей ухудшающегося санитарного состояния водных ресурсов.

Концентрация аммонийного азота в незагрязненных поверхностных водах обычно составляет сотые доли миллиграмма в 1 дм³ и редко повышается до 0,5 мг/дм³. Повышенная концентрация аммонийного азота возможна только в анаэробных условиях, при котором невозможен процесс нитрификации. Очень большая его концентрация встречается поэтому в подземных водах закрытых структур, связанных с нефтеносными слоями.

Для поверхностных вод в условиях существования фотосинтеза в режиме NH_4^+ наблюдаются закономерные изменения концентрации: уменьшение весной и летом в результате ассимиляции его растениями и увеличение в осенний период при усилении процесса распада накопившегося за лето органического вещества.

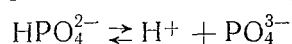
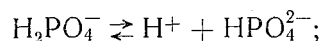
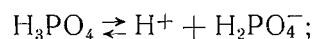
Концентрация нитритов в пересчете на азот в естественных условиях из-за нестойкости очень незначительна. Большую часть года в поверхностных водах нитриты аналитически не обнаруживаются или присутствуют в тысячных долях миллиграмма в 1 дм³. Несколько увеличивается их содержание к концу лета, когда усиливается распад органического вещества. В грунтовых водах их содержание несколько выше. Будучи промежуточным нестойким продуктом в процессе нитрификации, нитриты при появлении их в повышенной концентрации указывают на усиленное разло-

жение органических остатков и задержку окисления NO_2^- до NO_3^- , что говорит о загрязнении водного объекта, т. е. является важным санитарным показателем. Концентрация нитратного азота обычно в пресных поверхностных водах составляет сотые или десятые доли миллиграмма в 1 дм³. В грунтовых водах содержание его может быть значительно выше, особенно в районах населенных пунктов.

6.3.2. Соединения фосфора

В природных водах растворенный фосфор присутствует в виде минеральных и органических соединений (органический фосфор), причем последние — и в коллоидном состоянии. Кроме того, фосфор содержится в воде во взвешенных веществах также минерального (апатиты, фосфориты и др.) и органического (остатки организмов) происхождения.

Минеральный фосфор находится преимущественно в виде производных ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Если считать основной ионную форму, то, учитывая три возможные степени диссоциации кислоты



и принимая $K_1=10^{-2}$, $K_2=2 \cdot 10^{-7}$ и $K_3=3 \cdot 10^{-13}$, можно рассчитать соотношение ионных форм при различных значениях pH (табл. 6.2). Как видно из данных табл. 6.2, основной формой минерального фосфора при $\text{pH} > 6,5$ является HPO_4^{2-} . Есть основание считать, что с ростом минерализации фосфаты образуют с кальцием комплексы.

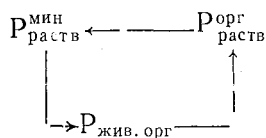
Таблица 6.2

Соотношение форм производных фосфорной кислоты в воде в зависимости от значения pH, % количества вещества эквивалентов

Форма	pH							
	5	6	7	8	8,5	9	10	11
$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	0,1	0,01	—	—	—	—	—	—
$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	97,99	83,67	33,90	4,88	1,6	0,51	0,05	
$[\text{HPO}_4^{2-}]$	1,91	16,32	63,10	95,12	98,38	99,45	99,59	99,53
$[\text{PO}_4^{3-}]$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	0,47

Так же как и для азота, обмен фосфором между его минеральными и органическими формами, с одной стороны, и живыми организмами — с другой, является основным фактором, опреде-

ляющим его концентрацию. Обмен осуществляется при двух противоположно направленных процессах — фотосинтезе и разложении органического вещества. Круговорот фосфора несколько проще, чем азота, и может быть изображен следующей схемой:



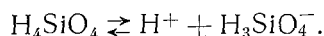
Процессом, уменьшающим содержание фосфатов в воде, является потребление их водными растениями, фитопланктоном и фитобентосом. Присутствие фосфатов в еще большей степени необходимо для развития растений: при полном их исчезновении, наблюдаемом при интенсивном фотосинтезе, развитие растений прекращается. Большая часть фосфатов, использованных водными растениями и животными, возвращается обратно в воду в процессе жизнедеятельности организмов или при распаде их остатков, и лишь некоторая часть попадает на дно водных объектов с остатками организмов.

Концентрация фосфатов в природных водах очень мала — сотые, реже десятые доли миллиграммов фосфора в 1 дм³, тем не менее значение их для жизни в водоемах и водотоках огромно.

6.3.3. Кремний

Кремний является постоянным компонентом химического состава природных вод. Этому способствует в отличие от других компонентов повсеместная распространенность соединений кремния в горных породах, и только малая растворимость последних объясняет малое содержание кремния в воде.

Формы соединений, в которых находится кремний в растворе, еще не совсем ясны, они весьма многообразны и меняются в зависимости от минерализации, состава воды и значений pH. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой кислоты и поликремниевых кислот. При учете вероятности координации с числом 4 кремниевая кислота имеет, по видимому, строение ортокремниевой кислоты H₄SiO₄. При диссоциации она образует ряд производных, из которых значение для природных вод может иметь лишь ион H₃SiO₄⁻.



Константа первой ступени диссоциации H₄SiO₄, по С. А. Гренбергу, составляет 1,41 · 10⁻¹⁰ (T = 25 °C). Расчет соотношения между молярными концентрациями H₄SiO₄ и H₃SiO₄⁻ (табл. 6.3) показывает на явное преобладание недиссоциированной кислоты над ее диссоциированными ионами. Зависимость константы первой ступени диссоциации от температуры, по Б. Н. Рыженко, выразится уравнением

$$pK_1 = 3405,9/T - 6,368 + 0,016346T,$$

где T в кельвинах.

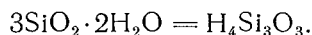
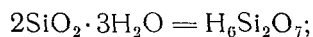
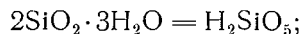
Вторая ступень диссоциации при существующих в природных водах значениях рН не играет существенной роли.

Таблица 6.3

Соотношение форм производных кремниевой кислоты в воде в зависимости от значений рН, % количества вещества эквивалентов ($K_1 = 1,41 \cdot 10^{-10}$)

Форма	рН			
	7	8	9	10
$[H_4SiO_4]$	99,9	98,6	87,7	41,5
$[H_3SiO_4^-]$	0,1	1,4	12,3	58,5

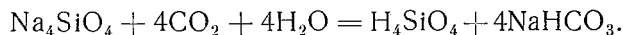
Поликремниевые кислоты имеют переменный состав типа $m SiO_2 \cdot n H_2O$, где m и n — целые числа. Например:



Кроме того, кремний содержится в природных водах в виде коллоидов типа $x SiO_2 \cdot y H_2O$, которые еще мало изучены.

Концентрация кремния в природных водах обычно составляет несколько миллиграммов в 1 дм³. В подземных водах она повышается и часто достигает десятков миллиграммов в 1 дм³, а в горячих термальных водах — даже сотен. Например, в гейзерах Йеллоустонского парка (США) содержание кремния, по Кларку, достигает 270—570 мг/дм³. На растворимость кремния, кроме температуры, сильно влияет повышение рН раствора.

Сравнительно малое содержание кремния в поверхностных водах, уступающее растворимости диоксида кремния (125 мг/дм³ при 26 °С, 170 мг/дм³ при 38 °С), указывает на наличие в воде процессов, уменьшающих ее концентрацию. К ним надо отнести потребление кремния водными организмами, многие из которых, например диатомовые водоросли, строят свой скелет из кремния. Кроме того, кремниевая кислота как более слабая вытесняется из раствора угольной кислотой:



Способствует неустойчивости кремния в растворе и склонность кремниевой кислоты при определенных условиях переходить в гель.

В очень мало минерализованных водах кремний составляет существенную, а иногда и преобладающую часть химического состава воды, несмотря на его малое абсолютное содержание. Преобладает кремний также и в некоторых термальных водах.

Режим кремния в поверхностных водах до некоторой степени сходен с режимом соединений азота и фосфора, однако кремний никогда не лимитирует развитие растительности.

Присутствие кремния в воде является серьезной помехой в технике, так как при продолжительном кипячении воды кремний образует в котлах очень твердую силикатную накипь.

6.4. ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Органическим веществом природных вод называют комплекс истинно растворенных и коллоидных веществ органических соединений. По происхождению органические вещества природных вод могут быть разделены на поступающие извне (с водосборной площади) и образующиеся в самом водном объекте. К первой группе относятся главным образом органические вещества, поступающие с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, и гумусовые вещества, вымываемые водой из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, включающих остатки растений. Из гумусовых веществ для гидрохимии наибольший интерес представляют гуминовые и фульвокислоты. Элементарный состав этих кислот приведен в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Элементарный состав гуминовых и фульвокислот, % (по С. М. Манской и Т. В. Дроздовой)

Кислоты	С	Н	N	O
Гуминовые	56—62	3,0—4,5	3,5—4,5	32—39
Фульвокислоты	44—48	4,9—5,5	1,5—2,5	44—48

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, включающие циклические образования и ряд функциональных групп (фенолгидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и др.). Относительная молекулярная масса их, по разным исследованиям, составляет 150—1500, структура еще точно не установлена; все они имеют коллоидные свойства. Фульвокислоты — также высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот, но с меньшим числом углеродных атомов и более выраженными кислотными свойствами. По В. В. Пономаревой, свободная фульвокислота, выделенная диализом из подзолистой почвы, имела рН от 2,6 до 2,8.

Обе эти кислоты характерны для гумуса (гумусовые кислоты), они не содержатся в живых растительных и животных тканях. Соотношение между ними в разных торфах и почвах неодинаково.

В черноземных почвах преобладают гуминовые, а в подзолистых — фульвокислоты. Соотношения между ними и гумусом в почвах СССР представлены в табл. 6.5.

Гумусовые кислоты имеют большое значение для формирования химического состава природных вод. Обладая сильной кислотностью, они, наряду с диоксидом углерода, придают воде свойства агрессивности к горным породам и не только к карбонатным, но и к изверженным. Именно с образованием подобных кислот, по Б. Б. Польшову, связывается первичное выветривание изверженных массивных пород. Гумусовые кислоты обладают спо-

Таблица 6.5

Концентрация гуминовых и фульвокислот, % массы гумуса по углероду (по И. В. Тюрину)

Почвы	Кислоты	
	гуминовые	фульво-кислоты
Подзолистые . . .	20	35
Чернозем	35	22

собностью образовывать комплексные соединения с различными металлами, особенно тяжелыми, которые поэтому и служат одной из главных форм переноса многих микроэлементов природными водами. Органические комплексы, по-видимому, представляют собой наиболее легко усвояемую форму питания растений микроэлементами.

Вторая группа органических веществ, т. е. веществ, образующихся в самом водном объекте, обуславливается непрерывно и одновременно протекающими в нем сложнейшими процессами создания первичного органического вещества и его разложения.

Первичное органическое вещество создается синтезирующими растениями и хемосинтетическими бактериями. На основе этого вещества различные организмы, потребляя его как пищу, создают более сложные виды органической материи. Образуется пищевая цепь:

растения → растениеядный зоопланктон и зообентос → хищный зоопланктон и зообентос → рыбы → крупные хищные рыбы.

В результате в воду поступают как продукты жизнедеятельности всех этих организмов (экскременты, полупереварившаяся пища), так и тела отмерших организмов. Эти остатки частично остаются взвешенными в воде, где поедаются другими организмами или распадаются, а частично опускаются на дно, где подвергаются последующим изменениям.

Все изменения, происходящие с органическим веществом, в основном связаны с жизнедеятельностью бактерий. Микроорганизмы, населяющие воду, превращают сложные органические ве-

щества в более простые: выделяющаяся же при этом энергия служит источником существования микроорганизмов. При этом часть биохимически стойких веществ, которая может очень долгое время существовать в воде, образует так называемый водный гумус, отличный от почвенного, обусловленный по составу пектиново-протеидным комплексом, а также большим количеством гидроксильных групп. Убыль его из водоема связана не столько с химическим и биохимическим воздействием, сколько с адсорбцией взвешенными веществами. Однако большая часть органических веществ нестойкая и в аэробных условиях подвергается распаду до простейших минеральных соединений. Процесс распада заканчивается тогда, когда бактерии уже не могут более использовать присущую органическим веществам аккумулированную энергию.

Распад органического вещества в природных водах имеет важное значение не только для уничтожения остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности в водном объекте, но и для возврата (регенерации) в воду ряда элементов (С, N, P и др.), необходимых для питания водных растений.

Рассмотренные два источника появления в воде органического вещества имеют различное значение для природных вод. Для рек, например, основное значение имеют органические вещества, поступающие с водосборной площади, для океана — происходящий в его водной массе круговорот по схеме

растительные и животные организмы \rightleftharpoons продукты их распада \rightarrow
 \rightarrow растения \rightarrow животные.

Общая концентрация органического вещества в природных водах, изменяясь в широких пределах, бывает наибольшей в болотных водах и реках с болотным питанием, в которых при большой концентрации гумусовых веществ она иногда достигает 50 мг/дм³

Таблица 6.6

Главные факторы формирования органического вещества подземных вод

Группа факторов	Факторы
Физико-географические	Климат, рельеф
Гидрогеологические	
Физико-химические	Гидродинамический, фильтрационные свойства пород, тектонический, обогащенность пород растворенным органическим веществом, наличие нефтегазовых залежей, угленосных пород и пластов угля, глубина залегания
Биологические	Окислительно-восстановительный потенциал, водородный показатель, адсорбция, коагуляция, минерализация и химический состав воды, температура, давление
	Микроорганизмы

и более, причем вода бывает окрашенной в желтый и коричневый цвет до 300° и выше по платиново-кобальтовой шкале цветности. Высокая концентрация органического вещества иногда встречается в подземных водах, связанных с нефтеносными месторождениями. Еще большая концентрация может быть в природных водах, загрязненных промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами.

Незагрязненные природные воды обычно содержат мало органических веществ. Например, по Б. А. Скопинцеву, в воде океанов концентрация органического вещества составляет только 2,0—5,4 мг/дм³ (в среднем 3,0 мг/дм³, а в воде рек в среднем 20 мг/дм³).

В табл. 6.6 приведены главные факторы формирования органического вещества подземных вод

6.5. ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

К этой группе относятся элементы, соединения которых встречаются в природных водах в очень малых концентрациях, поэтому их называют также микроэлементами, элементами рассеяния, малыми элементами, биоэлементами и т. д. Их концентрация измеряется микрограммами в 1 дм³ (мкг/дм³), а часто имеет и более малые значения.

Микроэлементы представляют собой самую большую группу элементов химического состава природных вод, в нее входят все элементы периодической системы, не включенные в предыдущие четыре группы рассмотренных компонентов. Условно их можно разделить на пять подгрупп: 1) типичные катионы (Li⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ и др.); 2) ионы тяжелых металлов (Cu²⁺, Ag⁺, Au⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ и др.); 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V, Mn); 4) типичные анионы (Br⁻, I⁻, F⁻, B³⁻); 5) радиоактивные элементы [1].

Изучение содержания микроэлементов в природных водах непрерывно расширяется в связи с углублением наших знаний о их физиологической роли в жизнедеятельности организмов. Микроэлементы необходимы для нормальной жизнедеятельности растений, животных и человека. Однако при повышенной концентрации многие микроэлементы вредны и даже ядовиты для живых организмов. Поэтому часто они становятся загрязняющими веществами и концентрация их контролируется.

Успешное изучение микроэлементов затруднено не только их малым содержанием в природных водах, но и в сильнейшей мере неясностью формы их присутствия в растворе. Последнее не только осложняет выяснение закономерностей их миграции и режима, но и создает трудности при химическом анализе.

Некоторые авторы насчитывают более 20 миграционных форм микроэлементов, в которых они находятся в природных водах.

Если сгруппировать такие сведения в более крупные структуры, то наиболее существенными миграционными формами можно считать следующие: 1) со взвешенными веществами: а) в поглощающем комплексе глинистых минералов, б) в гидроксидной форме и соосажденные с гидроксидами железа и марганца и в виде солей (карбонаты, сульфаты и др.), в) в комплексных соединениях с органическим веществом, г) органоминеральных комплексных соединениях, д) в соединениях с малорастворимыми алюмосиликатными комплексными соединениями; 2) коллоидные растворы, псевдоколлоиды (сорбированные на коллоидах микроэлементы); 3) истинно растворенные соединения: а) комплексные соединения в виде органических и органоминеральных комплексов, б) гидроксиды и сорбированные на гидроксидах элементы, в) ионная форма.

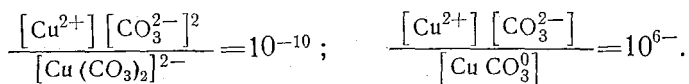
Все эти миграционные формы микроэлементов еще слабо изучены.

Наименее изучены подвижные формы микроэлементов во взвешенных веществах, хотя многие тяжелые металлы мигрируют в больших концентрациях именно во взвешенном, а не в растворенном состоянии.

Растворенные органические комплексы образуют большинство металлов, прежде всего двух- и трехвалентные металлы с гуминовыми и фульвокислотами. Концентрация закомплексованных металлов определяется прежде всего концентрацией органических кислот.

В виде коллоидных соединений присутствуют многие гидроксиды металлов. Возможно, происходит абсорбция органических веществ на поверхности коллоидов, что придает им большую стабильность в растворе.

В зависимости от значений pH и Eh и наличия комплексообразователей один и тот же элемент может присутствовать в разных формах диссоциации и комплексов. Например, при $\text{pH} \approx 8$ и $\text{Eh} \approx 200 \dots 400$ мВ медь может присутствовать одновременно в разных количественных соотношениях в виде недиссоциированных молекул Cu , полудиссоциированных молекул $[\text{CuCl}]^+$, продукта гидролиза $[\text{CuOH}]^+$ и свободного иона Cu^{2+} . Вполне вероятно и комплексы с медью, имеющие отрицательный заряд, например $[\text{CuCl}_3]^-$ и $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Кроме того, медь очень склонна образовывать комплексы с органическими соединениями. Эти разнообразные формы содержания одного и того же металла в воде находятся в таких равновесиях, количественная сторона которых определяется соответствующей константой равновесия, называемой константой нестойкости. Например, для комплексов $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, CuCO_3^0 равновесие определяется следующими константами:



Большинство микроэлементов находится в природных водах в очень низких концентрациях — намного ниже 1 мг/дм³. Для некоторых причиной этого является их малая распространенность в природе (низкий кларк в породах). Однако главными причинами, ограничивающими концентрацию микроэлементов, является ограничение растворимости многих тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Hg, Ag и др.) постоянно присутствующими в воде анионами OH⁻, CO₃²⁻, реже H₂PO₄⁻ и HS⁻. Особенно большое лимитирующее значение имеют OH⁻, так как большинство гидроксидов металлов труднорастворимы. Поэтому pH воды является важнейшей характеристикой поведения многих микроэлементов, выпадение в осадок которых происходит при определенных значениях pH. Для некоторых металлов (Ag, Pb) их концентрация ограничивается присутствием Cl⁻, Br⁻, а для Ba²⁺, Sr²⁺ — присутствием SO₄²⁻.

Второй причиной малых концентраций микроэлементов в природных водах является адсорбция. Расчеты показывают, что при малой растворимости соединений с перечисленными анионами концентрация многих микроэлементов в природных водах бывает ниже, чем это возможно для соответствующего произведения растворимости. Сорбентами микроэлементов в природных водах могут быть: а) глинистые минералы во взвешенном состоянии; б) породы, через которые фильтруется вода; в) гидроксид железа (особенно для Mn, Ni, Co); г) органические вещества различной степени дисперсности, являющиеся остатками растительных и животных организмов; д) высокодисперсный оседающий карбонат кальция.

Третьей причиной малых концентраций микроэлементов является извлечение их живыми организмами, для которых они жизненно необходимы.

Решающую роль играют, по-видимому, процессы адсорбции минеральными взвешенными веществами, особенно глинистыми, широко распространенными в природных водах.

Таким образом, в природных водах нет условий для создания высоких концентраций микроэлементов. Только в особых условиях (в первую очередь при низких значениях pH) наблюдаются anomalно высокие концентрации некоторых микроэлементов.

Большое значение имеют микроэлементы, входящие в группу радиоактивных элементов. К ним относятся: 1) изотопы обычных микроэлементов, встречающихся в природных водах: калия ⁴⁰K, рубидия ⁸⁷Rb, циркония ⁹⁵Zr, индия ¹¹⁵In, олова ¹²⁴Sn и многих других. Распространенность этих изотопов в природе, их долговечность и интенсивность излучений показывают, что практически надо считаться лишь с ⁴⁰K. Его концентрация составляет всего 0,012 % общего содержания калия, но активность его излучений (11,1...37) · 10¹⁵ Бк/м³ создает почти весь радиоактивный фон природных вод; 2) уран и торий, образующие длинные ряды семейства радиоактивных элементов и изотопов самой различной продолжи-

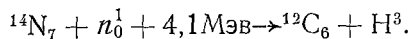
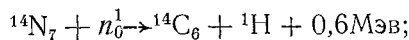
тельности жизни: от миллиардов лет до ничтожных долей секунды; 3) изотопы элементов, возникающие под действием космических лучей: ^3H , ^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si и др.

Отличительная черта радиоактивных элементов — неустойчивость их ядер, в результате чего происходит их непрерывный распад и образование других элементов или изотопов данного элемента, а также выделение радиоактивных излучений (α - и β -частицы и γ -лучи). Поэтому их концентрацию выражают не только в относительных единицах массы (проценты, промилле), но и в единицах радиоактивного излучения — беккерелях.

Из радиоактивных элементов наибольший интерес представляют уран ^{238}U и радий ^{226}Ra . Они так же, как и все микроэлементы, повсеместно распространены в литосфере и гидросфере. Массовый кларк, по А. П. Виноградову, для урана составляет $3 \cdot 10^{-4}$, а для радия 10^{-10} , поэтому все природные воды в той или иной мере содержат указанные элементы.

Концентрация урана в речных водах колеблется в широких пределах ($0,012 \cdot 10^6$ — $47 \cdot 10^{-6}$ мг/дм³). В природных водах уран при $\text{pH} > 7,5$, по-видимому, имеет форму комплексного иона $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, при меньших значениях pH он переходит в продукты гидролиза. При понижении значений Eh комплексный ион может переходить в четырехвалентные соединения урана $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{U}(\text{OH})_4 + 3\text{CO}_3^{2-}$. Четырехвалентный уран чрезвычайно мало растворим, склонен образовывать псевдоколлоиды и неустойчив в водных растворах.

К естественным радиоактивным элементам, возникающим в природе под действием космических лучей, из долгоживущих относятся углерод-14, или так называемый радиоуглерод, и тяжелый водород — тритий. Оба эти элемента образуются в верхних слоях атмосферы под действием космических частиц с высокой энергией из атомов азота путем захвата нейтронов, что можно изобразить следующей схемой:



Радиоуглерод, возникнув, сразу же образует с кислородом диоксид углерода $^{14}\text{CO}_2$, который, распространяясь в атмосфере, участвует наряду с обычной $^{12}\text{CO}_2$ во всех биологических и геохимических процессах. В результате непрерывного обмена с биосферой радиоуглерод проникает во все живые организмы, а через них переходит и в различные остатки органического происхождения (детрит, дерево) и минералы (карбонаты). Радиоуглерод обладает значительной долговечностью (период полураспада $5,5 \cdot 10^3$ лет).

6.6. ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОВОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

В природных водах всегда присутствуют газы в растворенном состоянии. Их качественный и количественный состав зависит от природных условий, в которых находится вода. Происхождение этих газов связано: а) с составом атмосферы (азот N_2 , кислород O_2 , аргон Ar и другие инертные газы, диоксид углерода CO_2); б) с биохимическими процессами (диоксид углерода, метан CH_4 и тяжелые углеводороды, сероводород H_2S , азот N_2 , водород H_2); в) с процессами дегазации мантии и метаморфизацией горных пород в глубинных слоях земной коры при высоких значениях температуры и давления (диоксид углерода, оксид углерода CO , сероводород, водород, метан, аммиак NH_3 , хлористый водород HCl и другие соединения водорода с галогенами и бором).

Первая группа газов характерна главным образом для поверхностных и подземных вод, в которые проникают инфильтрационные воды с поверхности, вторая — для поверхностных и подземных вод, третья — в основном для подземных вод.

Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород и диоксид углерода, в подземных — сероводород и метан. Прочие газы представляют специальный интерес для проблем геохимии.

Растворимость газов в воде зависит от их химической природы, температуры, давления и минерализации воды. Растворимость некоторых газов, встречающихся в естественных условиях, весьма различная (табл. 6.7). Характерна большая раствори-

Таблица 6.7

Растворимость некоторых газов в воде при температуре $0^\circ C$ и парциальном давлении газа $101,3 \cdot 10^3$ Па, %

Газ	Растворимость	Газ	Растворимость
O_2	49,2	H_2	21,5
N_2	23,6	CO_2	17,1
Ar	57,8	CH_4	55,6
He	9,7	H_2S	46,3

мость в воде диоксида углерода и сероводорода, объясняемая химическим взаимодействием этих газов с водой. Различие в растворимости других газов зависит от изменения их молекул под влиянием силового поля молекул воды. Молекулы газов N_2 , O_2 и других неполярны, их дипольный момент равен нулю. Однако когда подобная молекула попадает в силовое поле молекул воды,

ее электронные оболочки несколько смещаются, центры положительных и отрицательных зарядов перестают совпадать. В результате этого молекулы газа приобретают так называемый индуцированный диполь, который способствует притяжению их молекулами воды. Индуцированный дипольный момент газов поэтому прямо пропорционален растворимости данного газа в воде.

Растворимость газа в воде обычно падает с повышением температуры, что связано с повышением кинетической энергии молекул газа, способствующей преодолению сил притяжения молекул воды. Процесс растворения газа в воде обратим, т. е. молекулы газа попадают не только из газа в жидкость (абсорбция), но одновременно вырываются из раствора в газовую фазу (десорбция). При равной скорости абсорбции и десорбции наступает равновесие между концентрациями газа в газовой фазе и растворе. Концентрация газа в растворе при наступлении равновесия характеризует растворимость данного газа. Совершенно очевидно, что чем больше молекул газа будет находиться в единице объема газа над жидкостью, т. е. чем больше будет давление газа над жидкостью, тем больше молекул попадет в раствор.

Согласно закону Генри, растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению, под которым находится жидкость. Эта зависимость растворимости газа в воде от давления хорошо соблюдается при сравнительно малом давлении и для малорастворимых газов и может быть выражена формулой $C=KP$, где C — растворимость газов в 1 дм³; P — давление данного газа над раствором, Па; K — коэффициент пропорциональности, выражающий зависимость растворимости газа от температуры при парциальном давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (см. табл. 3 прил. к главе 6). Например, растворимость кислорода при температуре 10°C и давлении $21,3 \cdot 10^3$ Па по вышеприведенной формуле и данным табл. 3 прил. к главе 6 будет равна $21,3 \cdot 10^3 \cdot 53,7 : (101,3 \cdot 10^3) = 11,3$ мг/дм³.

Если над раствором присутствуют и другие газы, то растворимость каждой составной части смеси газов в жидкости, по закону Генри — Дальтона, пропорциональна парциальному (частичному) давлению данной составной части над раствором. Из этого закона следует, что растворимость данного газа не будет меняться от присутствия другого газа и зависит только от давления, которое создает данный газ, находящийся как бы один над раствором.

Процессы растворения и поглощения газов в воде протекают медленно. Для того чтобы содержание растворенного газа в воде пришло в равновесие с его парциальным давлением в атмосфере, требуется определенный, иногда значительный промежуток времени. Наступление равновесия газов может быть ускорено, если раствор будет перемешиваться. Это обстоятельство имеет очень большое значение для растворения газов в воде в естественных условиях.

6.6.1. Кислород

Кислород находится в природной воде в виде растворенных молекул. На его содержание в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее.

К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом, следует отнести: 1) процесс абсорбции кислорода из атмосферы и 2) выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза.

Выделение кислорода в результате фотосинтеза происходит при ассимиляции диоксида углерода водной растительностью (прикрепленной растительностью и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее, чем выше температура воды, интенсивность солнечного освещения и больше питательных веществ в воде (P, N и др.); он может происходить не только на самой поверхности водоемов, но в большинстве случаев и на небольшой глубине в зависимости от прозрачности воды. Глубина, на которой фотосинтез наиболее интенсивен, зависит от ряда условий, поэтому для каждого водного объекта и сезона она может быть различной.

Ко второй группе процессов, уменьшающих содержание кислорода в воде, относятся процессы, связанные с потреблением его на окисление органических веществ, — биологические (дыхание организмов), биохимические (дыхание бактерий, расход кислорода при разложении органических веществ) и химические (окисление Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , H_2S и др.). Кроме того, уменьшение содержания кислорода в воде может происходить вследствие выделения его в атмосферу и только в том случае, если вода при данной температуре и давлении окажется пересыщенной кислородом. Очевидно, выделяться из воды кислород может только в поверхностных слоях. Наоборот, потребление кислорода протекает на разной глубине, хотя и с неодинаковой интенсивностью.

Концентрация растворенного кислорода в природных водах колеблется в ограниченных пределах, лимитируемых законом Генри — Дальтона ($0-14 \text{ мг/дм}^3$) и редко превышает их. Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещения и температуры создает в водных объектах периодические сезонные и суточные колебания содержания кислорода. Амплитуда этих колебаний может быть значительной и зависит от соотношения интенсивности процессов, определяющих продукцию кислорода (ассимиляционная деятельность — фотосинтез организмов), и его потребления. Так как при суточном ходе потребление кислорода сравнительно мало зависит от суточных изменений солнечной радиации, а фотосинтез всецело определяется ею, то в течение дня происходит накопление кислорода, а в темное время суток только расходование его.

Вследствие зависимости концентрации кислорода в поверхностных водах от целого ряда факторов его концентрация значительно меняется в течение суток, сезона и года.

6.6.2. Диоксид углерода

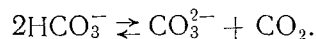
Диоксид углерода находится в воде главным образом в виде растворенных молекул газа CO_2 . Однако часть их (около 1 %) вступает во взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту:



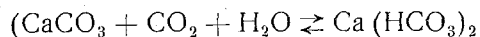
Обычно же не разделяют CO_2 и H_2CO_3 и под диоксидом углерода подразумевают их сумму ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$).

В природных водах источником диоксида углерода являются прежде всего процессы окисления органических веществ, происходящие с выделением CO_2 как непосредственно в воде, так и в почвах и илах, с которыми соприкасается вода. К ним относятся дыхание водных организмов и различные воды биохимического распада и окисления органических остатков. В некоторых подземных водах важным источником диоксида углерода являются вулканические газы, выделяющиеся из недр земли, происхождение которых связано с дегазацией мантии и со сложными процессами метаморфизации осадочных пород, протекающими в глубинах под влиянием высокой температуры. Обычно эти подземные воды относятся к областям интенсивной тектонической деятельности и проявления вулканизма в недалеком прошлом. Поэтому часто в подземных водах и источниках глубинного происхождения наблюдается высокое содержание диоксида углерода. Поглощение водой диоксида углерода из атмосферы в отличие от кислорода имеет важное значение для воды морей и океана и меньшее — для вод суши.

Уменьшение содержания диоксида углерода прежде всего происходит при фотосинтезе. При очень интенсивном фотосинтезе, когда отмечается полное потребление газообразного CO_2 , последний может быть выделен из ионов HCO_3^- :



Диоксид углерода расходуется также на растворение карбонатов



и химическое выветривание алюмосиликатов. Уменьшение содержания CO_2 в воде, особенно в поверхностных водах суши, происходит также при выделении его в атмосферу. Вообще CO_2 атмосферы имеет большое значение для CO_2 , содержащегося в поверхностных водах, регулируя его содержание там.

Между CO_2 атмосферы и CO_2 поверхностных вод существует непрерывный обмен, направленный на установление между ними

равновесия, согласно закону Генри — Дальтона. В том случае, если парциальное давление CO_2 , растворенного в воде ($p_{\text{CO}_2 \text{ воды}}$), выше, чем парциальное давление CO_2 в атмосфере ($p_{\text{CO}_2 \text{ атм}}$), то диоксид углерода выделяется в атмосферу; при обратном соотношении ($p_{\text{CO}_2 \text{ воды}} < p_{\text{CO}_2 \text{ атм}}$) происходит поглощение диоксида углерода водой из атмосферы.

Поскольку парциальное давление диоксида углерода в атмосфере очень невелико (33 Па), то, несмотря на большую растворимость его (при давлении 1013 гПа и температуре 12 °С до 2166 мг/дм³), равновесие между водой и атмосферой достигается при очень малом содержании CO_2 в воде. При парциальном давлении CO_2 в атмосфере 33 Па растворимость его в воде будет $2166 \cdot 0,00033 = 0,715$ мг/дм³ (при 12 °С).

Обычно же поверхностные воды суши, в которых протекают различные процессы разложения органического вещества и которые связаны с почвами, имеют большее содержание CO_2 и поэтому выделяют его в атмосферу. Лишь при очень сильном фотосинтезе, когда CO_2 практически исчезает, может происходить поглощение CO_2 из атмосферы.

Содержание диоксида углерода в природных водах чрезвычайно разнообразно — от нескольких десятых долей до 3—4 тыс. мг/дм³. Наименьшая концентрация CO_2 наблюдается в поверхностных водах, особенно минерализованных (моря, соленые озера), наибольшая — в подземных и загрязненных сточных водах. В реках и озерах концентрация CO_2 редко превышает 20—30 мг/дм³.

6.6.3. Прочие газы

Наиболее постоянный газ в природных водах — растворенный молекулярный азот N_2 . В высшей степени химически устойчивый и биологически трудно усвояемый, азот, будучи занесен в глубинные слои океана или подземные воды, меняется главным образом лишь под влиянием физических условий (температура и давление). Значительно большее практическое значение имеет растворенный сероводород H_2S , присутствие которого в природных незагрязненных водах — сравнительно редкое, но характерное для условий нарушенного обмена вод с атмосферой явление.

При парциальном давлении сероводорода в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно. Кроме того, он легко окисляется кислородом, растворенным в воде. Поэтому в воде рек и озер сероводород наблюдается лишь иногда в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водных масс. Сероводород встречается также в некоторых придонных морских и океанических водах в условиях затрудненной вертикальной циркуляции (фиорды Норвегии, Аравийское море). Гораздо чаще сероводород присутствует в подземных водах, изолированных от поверхности, и в сильно загрязненных поверхностных водах, в которых он служит показателем сильного загрязнения и анаэробных условий.

Из прочих газов следует отметить также метан CH_4 и тяжелые углеводороды, нередко встречающиеся в значительных концентрациях под большим давлением в глубинных подземных водах закрытых структур, связанных с нефтеносными месторождениями. В небольшой концентрации метан наблюдается в природных слоях озер, где он выделяется из ила при разложении растительных остатков, а также в океанических донных отложениях в районах высокой биологической продуктивности.

6.7. ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Загрязняющие вещества, поступающие в природные воды, оказывают большое влияние на формирование химического состава последних. Следуя идее В. И. Вернадского о единстве природных вод Земли и их взаимосвязи, можно высказать предположение, что практически всякое антропогенное воздействие на одну из составляющих системы «атмосферные осадки ↔ поверхностные воды ↔ подземные воды» рано или поздно отразится на других. Химический состав природных вод является не только четким индикатором поступления загрязняющих веществ, но и тем связующим звеном, посредством которого оно может передаваться биоте. Из вышеизложенного следует два вывода: 1) о необходимости комплексного подхода к изучению загрязнения гидросферы, включающего все ее составляющие; 2) о важности исследования воздействия загрязняющих веществ на формирование химического состава природных вод.

В поверхностные воды основная масса загрязняющих веществ попадает воздушным или водным (со сточными водами) путем.

6.7.1. Нефтяные углеводороды

Общая масса нефтяных углеводородов, попадающих ежегодно в океан, оценивается в 5—10 млн т. Основные источники поступления нефти и нефтепродуктов приведены в табл. 6.8.

Загрязнение нефтью и нефтепродуктами приводит к химическим, биологическим и физическим изменениям в водной среде. Главными процессами, оказывающими влияние на химический состав морской и океанической воды, являются микробиологическое разложение нефти и ухудшение газообмена между поверхностью воды и атмосферой. Подсчитано, что для полного окисления 4 дм³ сырой нефти потребуется кислород, содержащийся в 1,5 · 10 м³ морской воды, насыщенной воздухом при 60 °С [60]; это эквивалентно количеству морской воды, содержащейся в слое глубиной 30 см и площадью поверхности 0,5 · 10⁴ м². В связи с этим бактериальное разложение может иметь отрицательные последствия, так как снижает количество растворенного кислорода.

Таблица 6.8

Основные источники загрязнения океана нефтью и нефтепродуктами [65]

Источники загрязнения	Нефть и нефтепродукты	
	млн т/год	%
Транспортные перевозки	2,13	34,9
В том числе:		
обычные перевозки	1,83	30,9
катастрофы	0,3	4,9
Вынос реками	1,9	31,1
Попадание из атмосферы	0,6	0,8
Природные источники	0,6	9,8
Промышленные отходы	0,3	4,9
Городские отходы	0,3	4,9
Отходы прибрежных нефтеочистительных заводов . .	0,2	3,3
Добыча нефти в открытом море	0,08	1,3
В том числе:		
обычные операции	0,02	0,3
аварии	0,06	1,0
Итого	6,11	100

Количество нефтяных углеводородов, попадающих непосредственно в океан, мало по сравнению с тем, которое выбрасывается в атмосферу в результате испарения и неполного сгорания топлива. Преобладающая часть этих атмосферных углеводородов вступает в фотохимические реакции и трансформируется в другие вещества. Оставшаяся часть находится в виде жидких капель или адсорбируется на мелких атмосферных частицах [64]. Жидкие и твердые частицы выпадают из атмосферы и оседают на поверхности земли и океана, внося значительный вклад в общее загрязнение их углеводородами.

Как и в океанических водах, нефтяные углеводороды способны образовывать пленку на поверхности водотоков и водоемов, значительно затрудняя аэрацию воды. Этот процесс и расходование O_2 на окисление углеводородов могут принести к сильному снижению концентрации растворенного кислорода.

Источниками загрязнения подземных вод нефтью и нефтепродуктами могут быть как воды поверхностного цикла, так и пластовые воды нефтяных месторождений. Попадание нефтяных углеводородов в подземные воды возможно путем переноса их потоком движущейся воды или непосредственно путем их фильтрации через пористые породы от мест добычи, сбора, хранения или утилизации.

При проникновении нефти и нефтепродуктов в грунт происходит разделение компонентов указанных веществ по механизму колонной хроматографии (на SiO_2 , Al_2O_3). Чем выше водонасыщенность пород, тем ниже их способность сорбировать нефтяные углеводороды. Разрушение нефтепродуктов в подземных водах происходит путем химического окисления и биогенного разложения. Наиболее действенным механизмом разрушения нефти и нефтепродуктов является их биodeградация. Деструкция нефтяных загрязнений может способствовать обессульфачиванию содержащих их подземных вод. При этом появляется сероводород и диоксид углерода, изменяется значение pH. В подобных условиях сульфатно-натриевый тип вод преобразуется в гидрокарбонатно-натриевый. В восстановительных условиях реально появление больших количеств аммиака, который образуется при разложении белков азотсодержащих веществ.

Газообразные вещества (CO_2 , CO, SO_2 , N_xO_x) образуются главным образом в результате сжигания органического топлива, работы двигателей, пожаров и действия других факторов. Доля вкладов отдельных загрязнителей колеблется по регионам суши в зависимости от специализации и общего уровня развития промышленности, сельскохозяйственного производства и транспорта. Непосредственный объект загрязнения газовыми выбросами — атмосфера, через которую осуществляется глобальный и региональный массоперенос антропогенных продуктов. Это приводит к существенным изменениям химического состава атмосферы. В свою очередь выпадение атмосферных осадков, содержащих загрязняющие вещества или продукты их трансформации, на поверхность земли, вызывает направленную эволюцию химического состава поверхностных вод и в отдельных случаях может привести к неблагоприятным экологическим последствиям.

Известно [25], что CO_2 является важнейшей (но не единственной) составляющей атмосферы, рост концентрации которой приводит к поглощению длинноволновой радиации, возникновению «парникового» эффекта и заметному повышению температуры в тропосфере, а следовательно и к возможному изменению климата. Увеличение концентрации CO_2 должно привести к существенному изменению карбонатно-кальциевого равновесия в гидросфере, последствия от воздействия которого на окружающую среду пока трудно предсказуемы.

Среди других газов, загрязняющих природные воды, большое значение имеют оксиды серы и азота, попадающие в окружающую среду при сжигании топлива. Они вызывают закисление атмосферных осадков и как следствие закисление вод поверхностных водоемов и водотоков, грунтовых вод и почв. Данный процесс привел к закислению природной среды на обширных (5—10 млн км²) территориях Европы, Северной Америки и ряда других районов, где концентрация ионов водорода возросла в 10—100 раз [26, 53, 66, 67]. Кислотные дожди оказывают как непосредственное влияние на биоту, осажаясь на растениях, так

и косвенное влияние, через утилизируемую ею воду. В некоторых районах Скандинавии и Северной Америки средние значения pH вод водных объектов снизились ниже 5, а темп ежегодного снижения pH достиг 0,05—0,07 (см. табл. 4 прил. к главе 6). В подавляющем числе случаев снижение значения pH обусловлено серной кислотой, о чем говорит повышенное содержание SO_4^{2-} в кислой воде озер [15] (см. табл. 5 прил. к главе 6). Указанная связь подтверждается исследованиями Нриагу и Харвея [63], показавшими существование зависимости изменения содержания сульфата и значения pH в воде озер от расстояния до точечного источника загрязнения атмосферы оксидами серы (рис. 6.1, 6.2).

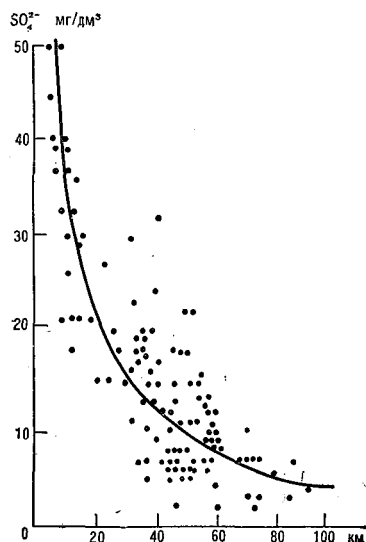


Рис. 6.1. Изменение содержания сульфатов в воде озер в зависимости от удаления от локального источника загрязнения атмосферы оксидами серы (г. Коппер-Хил около Седбери, пров. Онтарио, Канада).

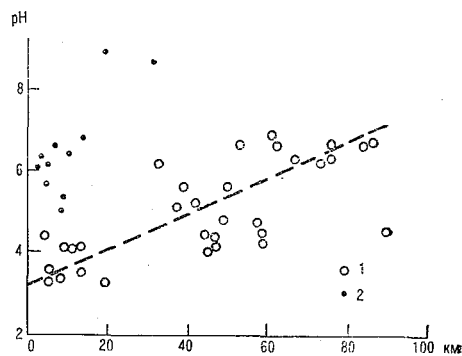


Рис. 6.2. Изменение значений pH озерной воды на разных расстояниях от локального источника загрязнения. 1 — озера со слабобуферной водой; 2 — озера с буферной водой.

В обзоре [67] отмечается 3-кратное увеличение содержания сульфатов неморского генезиса в течение последнего столетия.

Проблема кислотных дождей приобретает остроту в связи с распространением трансконтинентального переноса примесей: потоки SO_2 и N_xO_x , измеряемые миллионами тонн, пересекают государственные границы, особенно в Европе и Северной Америке. В частности, на территорию СССР с трансграничными потоками ежегодно попадает до 5—10 млн т SO_2 , а уносится на запад около 1,5—2 млн т [26].

Влияние кислотных дождей сказывается не только на биоте, почвах и поверхностных водах, но и на подземных водах. Так, в Нидерландах, особенно в ее восточных и южных районах, наиболее подверженных интенсивному воздействию кислотных осадков, отмечается увеличение кислотности грунтовых вод, которое выражается в снижении рН и концентрации в воде ионов НСО_3^- . Одновременно в воде увеличивается содержание алюминия и тяжелых металлов (цинк, медь, свинец и кадмий) [53, 62, 63].

Как сообщается в обзорной работе [53], увеличение выбросов диоксида серы в атмосферу в районе Карлехамна (Швеция) в 1972—1974 гг. вызвало резкое снижение щелочности грунтовых вод в 1974—1975 гг. После резкого снижения выбросов серы в 1975 и последующие годы щелочность грунтовых вод возросла. Отмечено, что изменения щелочности грунтовых вод происходят с некоторым запаздыванием (примерно на 1 год) по отношению к изменениям выбросов диоксида серы.

Сточные воды, поступающие в природные воды, как правило, повышают минерализацию последних и изменяют их химический состав. Особенно заметное влияние сточные воды оказывают на состав воды малых рек, в которых увеличивается доля химических веществ, поступающих со сточными водами, вследствие уменьшения соотношения объемов сточных вод и водности реки. Химический состав сточных вод очень разнообразен и зависит от источника их образования; особенно это относится к промышленным сточным водам.

Сточные воды городов и других населенных мест образуются из фекальных и хозяйственно-бытовых вод и дождевых вод, стекающих по населенной местности и смывающих грязь с ее территории. Сточные воды городов имеют разные концентрации растворенных веществ, но состав их более или менее сходен. Главными компонентами являются аммоний, хлориды, сульфаты, фосфаты, натрий, калий, органические и взвешенные вещества. В сточных водах содержится огромное количество бактерий. Среди сточных вод основным поставщиком химических веществ в природные воды являются промышленные воды, которые очень разнообразны как по концентрации, так и по составу веществ в зависимости от вида промышленности. Так, целлюлозная, бумажная, лесобработывающая, пищевая отрасли промышленности поставляют в природные воды преимущественно органические вещества различного состава. Химическая, металлургическая, горнодобывающая и другие виды промышленности ответственны за поступление в природные воды таких компонентов, как нефть и нефтепродукты, хлориды, сульфаты, нитраты, металлы и многие другие. От сельскохозяйственного производства (животноводство, мелиорация) поступают сточные воды с высокими концентрациями органических, биогенных веществ, могут вноситься и пестициды.

В зависимости от состава и концентраций химических веществ сточные воды оказывают самое разнообразное и иногда настолько значительное влияние на формирование химического состава при-

родных вод, что последние могут изменить свой состав и весь гидрохимический облик, а иногда перестают быть водотоками или водоемом, характерным для ландшафта, в котором они находятся, и по составу, скорее, соответствуют сточной воде, чем природной.

Сточные воды, стекающие с урбанизированных территорий, приводят главным образом к увеличению (до 4 раз) содержания органического вещества, биогенных компонентов — азота и фосфора (в 3—10 раз). В газовом составе вод подземного стока отмечается резкое уменьшение содержания растворенного кислорода (до 60—70%).

В соотношениях главных ионов изменения выражены не так сильно. За счет поступления промышленных стоков возрастает концентрация Na^+ и Cl^- (чаще всего на 10—30%). Хозяйственно-бытовые стоки вызывают в подземных водах возрастание содержания калия до 20% и хлористого натрия на 10—15% [32]. По мнению Ф. В. Котлова [30], химический состав подземной гидросферы городов изменяется в следующих направлениях: повышение или понижение минерализации, увеличение пестроты химического состава, загрязнение вод (появление различных веществ искусственного происхождения), особенно верхних водоносных горизонтов, повышение агрессивности в связи с увеличением содержания в составе вод CO_2 , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , понижение pH и др.

В настоящее время в различных странах мира минерализация воды в отдельных реках под влиянием хозяйственной деятельности возросла в 2—3 раза и более по сравнению с естественной. В результате сокращения речного стока и сброса в реки высокоминерализованных стоков наблюдается постепенный рост минерализации в некоторых озерах и внутренних морях. Так, соленость Азовского моря за последние годы повысилась с 10 до 13%. Изменяются также концентрации главных ионов и соотношение между ними.

В течение многолетнего периода наблюдений в реках европейской части СССР и средней Азии установлено увеличение концентрации ионов Na^+ и K^+ , что, как считает В. И. Коренева [29], связано с ростом антропогенного воздействия на окружающую среду.

Данные по максимальным многолетним вариациям концентраций главных ионов по отдельным крупным рекам земного шара приведены в табл. 6 прил. к главе 6. Отчетливо видно, что в воде некоторых рек концентрации ионов Na^+ и Cl^- возросли в 10—20 раз, а Mg^{2+} и SO_4^{2-} — в 1,5 раза.

Изучение баланса основных химических элементов поверхностных вод Украины [43] показало для некоторых рек Донбаса очень неравномерное увеличение концентрации отдельных ионов. Так, наблюдается наибольшее увеличение концентраций Cl^- и $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, значительный прирост концентраций Mg^{2+} и SO_4^{2-} — некоторое возрастание содержания Ca^{2+} при практически неизменной концентрации HCO_3^- .

Для оценки антропогенного воздействия (АВ) В. В. Циркунов [40] предложил использовать интегральный показатель многолетних изменений P . Значения P вычисляют путем начисления баллов для каждого из ионов в зависимости от возрастания или убывания их концентраций, статистической значимости многолетних концентраций и их значений по отношению к предельным интервалам многолетних изменений для „фоновых” пунктов рек. Затем полученные для каждого ряда ионов баллы суммируют. Как видно из табл. 7 прил. к главе 6, для большинства исследованных рек характерно незначительное АВ или АВ средней степени. Вместе с тем ряд рек испытывает сильное и очень сильное АВ [40].

Антропогенное изменение баланса основных химических элементов можно проследить на примере одного из наиболее хорошо изученных озер мира — Байкала [45]. Как показывают современные исследования, ряд компонентов поступает в озеро в количествах, значительно больших, чем расходуется при выносе из водоема. В Байкале остается (в процентах от прихода): HCO_3^- —12%, Cl^- —47%, SO_4^{2-} —32%, Ca^{2+} —10%, Mg^{2+} —30%, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ —10% и Σ и—14%. Сделан следующий вывод: сформировавшийся за длительный период существования озера гидрохимический облик нарушен.

Особая роль в загрязнении принадлежит азоту и фосфору, которые приносятся бытовыми и промышленными стоками, а также водами с полей, удобряемых азотными и фосфорными соединениями. Избыток фосфора и азота вызывает в озерах и водохранилищах своего рода „демографический взрыв”. Микроскопические водоросли покрывают всю поверхность водоема. В водной среде с катастрофической быстротой размножаются сине-зеленые водоросли. При их разложении расходуется огромное количество кислорода, что губительно сказывается на состоянии водоема. Иногда создается анаэробная среда.

Подземные воды, несмотря на свою относительную защищенность от загрязнения (по сравнению с поверхностными водами), нередко содержат повышенные концентрации нитратов. Основными поставщиками антропогенного азота в подземные воды зоны активного водообмена служат сельскохозяйственные удобрения, гнилостные отходы, скотные дворы и септические резервуары [38, 39].

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) способствуют пенообразованию, затрудняющему оседание взвешенных веществ, в результате чего увеличивается мутность воды, снижается фотосинтез, что ведет к обеднению воды кислородом с указанными выше последствиями.

Поступление в воду органических и биогенных веществ ведет к евтрофированию водоемов.

Пестициды являются опаснейшими веществами, загрязняющими природные воды. Находясь в очень низких концентрациях по

сравнению с другими компонентами загрязненных природных вод, пестициды мало влияют на изменение химического состава воды, но губительно действуют на все живые организмы. Поэтому нормами, определяющими качество воды, предусмотрено, как правило, полное отсутствие пестицидов в воде.

Тяжелые металлы (свинец, медь, цинк, никель, кадмий, кобальт, сурьма, олово, висмут, ртуть) занимают одно из ведущих мест среди поступающих в природную среду загрязняющих веществ. Соединения тяжелых металлов подвергаются трансформации в результате процессов гидролиза, комплексообразования, адсорбции, коагуляции, окислительно-восстановительных реакций. Взаимодействуя с содержащимися в воде и донных отложениях органическими веществами, металлы способны образовывать органо-минеральные комплексные соединения, часто обладающие высокой устойчивостью [37, 50].

В зависимости от формы нахождения в природной воде (ионы, некоторые комплексные соединения) ряд тяжелых металлов могут оказывать токсическое воздействие на живые организмы.

Повышение концентрации тяжелых металлов в природных водах часто связано с другими видами загрязнения, например с закислением. Выпадение кислотных осадков способствует снижению значения pH и переходу металлов из сорбированного на минеральных и органических веществах состояния в свободное [17, 53].

6.8. МЕТОДЫ РАСЧЕТА БАЛАНСА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Баланс химических веществ является обобщенным результатом комплексного изучения гидрохимического режима конкретного водного объекта с помощью балансового метода, содержащим количественную характеристику отдельных компонентов этого режима в их взаимосвязи.

Баланс химических веществ речного бассейна представлен ниже. Большинство его элементов (составляющих) при современном уровне наших знаний не поддается точному количественному учету, однако даже ориентировочная их оценка позволяет лучше понять различие в составе воды рек.

Источниками поступления растворенных химических веществ на территорию речного бассейна являются 1) почвенный раствор и сухие соли почв ($P_{\text{почв}}$); 2) осадочные и изверженные породы ($P_{\text{пор}}$); 3) атмосферные осадки ($P_{\text{атм}}$); 4) взвешенные вещества, переносимые ветром (эоловым путем $P_{\text{эол}}$); 5) продукты, образующиеся при распаде или гумификации остатков организмов ($P_{\text{орг}}$); 6) грунтовые и подземные воды. Одновременно происходит убыль (расход) растворенных химических веществ в результате: 1) выноса их речными водами ($P_{\text{и}}$); 2) выноса их с поверхности почв ветром ($P_{\text{эол}}$); 3) извлечения их растениями ($P_{\text{раст}}$); 4) инфильтрации в более глубокие горизонты подземных вод.

Если не рассматривать поступление и убыль растворенных химических веществ, зависящих от подземных вод и фильтрации в нижележащие слои, еще не поддающихся оценке и обусловленных местными гидрогеологическими условиями, то уравнение баланса растворенных веществ речного водосбора будет иметь вид

$$P_{\text{почв}} + P_{\text{пор}} + P_{\text{атм}} + P_{\text{эол}} + P_{\text{орг}} = P_{\text{и}} + P_{\text{эол}} + P_{\text{раст}} \pm X,$$

где X — увеличение или убыль растворенных веществ на территории бассейна.

Несколько преобразуя это уравнение, получаем

$$P_{\text{почв}} + P_{\text{пор}} + P_{\text{атм}} + (P_{\text{эол}} - P_{\text{эол}}) + (P_{\text{орг}} - P_{\text{раст}}) = P_{\text{и}} \pm X.$$

Значения членов этого уравнения для разных речных бассейнов и интенсивность их воздействия зависят от ряда условий, из которых наиболее существенны климат, рельеф, гидрогеологические условия и растительность.

Ионный состав озерной воды формируется не только под воздействием притоков, но и в результате подвижного равновесия между всеми приходными и расходными составляющими солевого баланса водоема, который можно выразить следующим образом:

$$S_{\text{пр}} + S_{\text{атм}} + S_{\text{гр}} = S_{\text{ст}} + S_{\text{эол}} + S_{\text{ф}} + S_{\text{ос}}.$$

где $S_{\text{пр}}$ — соли, вносимые притоками; $S_{\text{атм}}$ — соли, вносимые атмосферными осадками и пылью; $S_{\text{гр}}$ — соли, вносимые грунтовыми водами; $S_{\text{ст}}$ — соли, выносимые стоком; $S_{\text{эол}}$ — соли, выносимые с водяными брызгами ветром; $S_{\text{ф}}$ — соли, теряемые при фильтрации воды из озера; $S_{\text{ос}}$ — соли, выпадающие в осадок (для пресных и солоноватых озер CaCO_3 , MgCO_3 , соединения кремния и железа).

Для пресных озер основное значение в приходной части имеет поступление солей с водами притоков, в расходной же — вынос солей со стоком. Роль двух других элементов приходной части меняется в зависимости от условий, в которых находится озеро. Роль атмосферных осадков, выпадающих непосредственно на поверхность озера, невелика и по мере увеличения глубины и минерализации озера становится еще меньше. Более существенна роль грунтового питания. Она возрастает с уменьшением размера озера и с засушливостью климата, в условиях которого подземные воды часто обладают высокой минерализацией.

Химический баланс бессточного солоноватого озера более сложен. Его основной расходной частью из-за отсутствия речного стока должно было бы быть выпадение солей в осадок. Однако изучение химического баланса Аральского моря и оз. Балхаш показывает, что выпадает в осадок лишь часть солей, которые должны выпасть при данной минерализации (CaCO_3 , MgCO_3); накопления же хорошо растворимых солей не происходит, и минерализация воды этих водоемов относительно невелика (соответственно 1,0 и 0,2—0,5%).

Причиной расхождения приходной и расходной статей баланса является в какой-то мере инфильтрация, но в основном потеря солей происходит в небольших заливах, заполняемых водой озера при повышении уровня во время половодья и паводков на притоках. При сухом климате эти заливы высыхают и соли развеиваются ветром.

Кроме перечисленных, существует еще ряд других элементов солевого баланса озера, которые входят в круговорот веществ, происходящий внутри озера. К ним относятся: выделение солей в воду при образовании ледяного покрова, что увеличивает минерализацию воды; таяние льда, когда, наоборот, уменьшается минерализация воды; обмен ионов с иловыми отложениями; поглощение ионов растениями в процессе фотосинтеза; выделение их в процессе распада организмов и др.

Баланс химических веществ водохранилищ представляет равенство, в котором учтены количественные характеристики прихода (ΣP), расхода (ΣR) и изменения запасов (ΣA) химических веществ в водоеме за определенный промежуток времени (год, сезон, месяц). При составлении баланса химических веществ водоемов учитывают запас этого вещества в водоеме на начальное число балансового периода, все статьи прихода вещества в водоем за балансовый период, все статьи расхода их из водоема за этот период, запас вещества на конечное число периода и невязку баланса, по которой судят о точности баланса и о полноте учета всех статей его прихода и расхода. В общем виде уравнение баланса химических веществ водохранилища можно записать следующим образом: $\Sigma P - \Sigma R = \Sigma A \pm H$, где H — невязка баланса.

Количество вещества в водохранилище за период, для которого составляют баланс (год, сезон, месяц), будет определяться разностью приходных и расходных компонентов за этот период по следующему уравнению:

$$M_n + M_p + M_{б.п} + M_{атм} + M_{гр} + M_{ггс} + M_{л.т} + M_{с.в} + M_{сдх} + \\ + M_{дн} + M_{бер} + M_{о.ж} + M_{отм} + M_{лес} - M_{з.г} - M_{заб} - M_{ф} - M_{л.о} - \\ - M_{отл} - M_{трсф} - M_{газ} - M_k = \pm A_{общ} \pm H,$$

где M_n — количество вещества в водохранилище в начале данного периода времени; M_k — запас вещества в конце балансового периода. Приход вещества: M_p — с водой основной реки или через входные гидротехнические сооружения на ней, если водохранилище находится в каскаде; $M_{б.п}$ — с водой боковых притоков и с межбассейновых площадей; $M_{атм}$ — с атмосферными осадками, выпадающими в жидком и твердом виде на водную поверхность; $M_{гр}$ — с грунтовыми, подземными водами и водами, поступающими из бортов и дна водохранилища при его сработке; $M_{ггс}$ — с водой, поступающей через гидротехнические сооружения (сооружения ГЭС, судоходные шлюзы, плотины, оросительные системы и т. д.), исключая сооружения на основных реках, поступление по кото-

рым учитывается величиной M_p ; $M_{л.т}$ — при таянии льда, плавающего и осевшего на берегу, и покрывающего его снега; $M_{с.в}$ — с промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами; $M_{с.дх}$ — со сточными водами, сбрасываемыми судами; $M_{дн}$ — из донных отложений; $M_{бер}$ — в результате размыва берегов; $M_{о.ж}$ — из живых организмов; $M_{отм}$ — из отмерших организмов; $M_{лес}$ — при лесосплаве. Расход вещества: $M_{з.г}$ — со стоком через сооружения замыкающего гидроузла; $M_{заб}$ — при заборе воды из водохранилища на орошение, водоснабжение, в судоходные каналы и на другие нужды; $M_{ф}$ — при фильтрации через борта и ложе с отводом воды за пределы водосбора водохранилища; $M_{л.о}$ — при образовании льда, плавающего и осевшего на берегах в результате сработки водохранилища; $M_{отл}$ — при его переходе из воды в донные отложения; $M_{трсф}$ — в результате процессов трансформации; $M_{газ}$ — при выделении газов из водной толщи и испарения с зеркала водохранилища.

Результирующими элементами баланса химических веществ (изменения вещества в чаше водохранилища) обычно считают аккумуляцию $A_{общ}$, которая выражается в накоплении или расходовании запаса вещества, а также качественное и количественное его изменение в результате химических и биологических процессов непосредственно в водохранилище и антропогенного влияния.

Удельный вес отдельных статей в общем балансе химических веществ различен. Некоторые из них из-за недостатка сведений, к сожалению, приходится не учитывать: например, золотой перенос химических веществ, поступление диоксида углерода, кислорода (в случае недонасыщения ими воды) из атмосферы и вынос их в атмосферу, ветровой вынос веществ и др. Отдельные статьи прихода и расхода вещества оказываются иногда настолько незначительными, что при расчете баланса химических веществ ими можно пренебречь.

6.9. РАВНОВЕСНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И МЕТОДЫ ИХ РАСЧЕТА

Равновесные системы, изучаемые гидрохимией, можно разделить на следующие группы: равновесия между формами угольной, кремниевой, борной, фосфорной, сероводородной и других слабых кислот; равновесие в системе „вода — малорастворимое вещество”; окислительно-восстановительные равновесия.

В основу расчетов равновесных систем в природных водах положен закон действующих масс применительно к возможным химическим реакциям, которые могут иметь место при существующих или заданных условиях: температуре воды, давлении, прозрачности, активности биологического фона. Теоретические основы таких расчетов изложены в работах Г. Ваттенберга [68],

К. Буха [54], П. А. Крюкова с соавторами [31], О. А. Алекина и Н. П. Моричевой [6—8], В. М. Левченко [34], С. С. Заводнова [22], Р. Гаррелса [13], Д. Дривера [20] и др.

6.9.1. Карбонатная система

Карбонатная система природных вод представляет собой сложное равновесие, включающее в себя ряд равновесий: адсорбционно-гидратационное равновесие раствора с газовой фазой, многоступенчатую диссоциацию в растворе и гетерогенное равновесие раствора с твердой фазой. На основе схемы Хорна [50] карбонатную систему для поверхностных вод суши можно упрощенно представить в виде схемы на рис. 6.3.

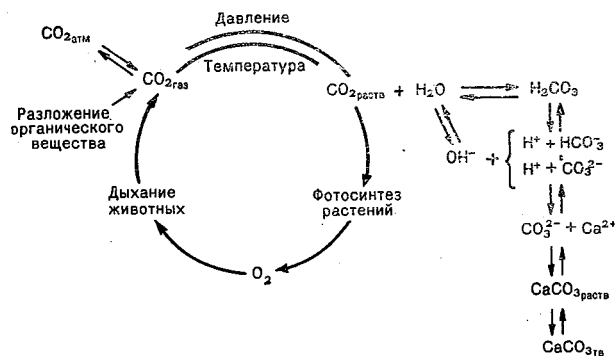


Рис. 6.3. Схема карбонатной системы для поверхностных вод суши. Линия, соответствующая давлению, направлена по часовой стрелке, температуре — против часовой стрелки.

Состоянием карбонатного равновесия определяются значения рН большинства природных вод, а следовательно их буферные свойства, обеспечивающие благоприятные условия для существования водных организмов, способность воды к растворению или осаждению CaCO_3 . Кроме того, компоненты данной системы могут влиять на состояние других равновесий, включающих ионы кальция или карбонатные ионы (сульфатно-, фосфатно-, фторидно-кальциевое, железо-карбонатное и др.), и через значения рН — на окислительно-восстановительные равновесия.

Главные задачи, решаемые при исследовании карбонатной системы водных объектов, заключаются в определении концентраций форм производных угольной кислоты, равновесного и агрессивного диоксида углерода и степени насыщенности воды карбонатом кальция.

В основе расчета карбонатной системы различных природных вод лежат одни и те же уравнения (табл. 6.9).

В зависимости от минерализации и ионного состава исследуе-

Таблица 6.9

Основные источники загрязнения океана нефтью и нефтепродуктами [65]

Минерализация вод менее 100 мг/дм ³		Минерализация вод более 100 мг/дм ³	
$\sum \text{CO}_2 = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$		(6.1)	
$C_{\text{CO}_2} = p\text{CO}_2 S_{\text{CO}_2}$		(6.2)	
$\text{Alk}^* = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$		(6.3)	
$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]**}$	(6.4)	$K_1 = \frac{a\text{H}^+[\text{HCO}_3^-]\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]***}$	(6.7)
$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	(6.5)	$K_2 = \frac{a\text{H}^+[\text{CO}_3^{2-}]\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{HCO}_3^-]\gamma_{\text{HCO}_3^-}}$	(6.8)
$L_0 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	(6.6)	$L = [\text{Ca}^{2+}]\gamma_{\text{Ca}^{2+}}[\text{CO}_3^{2-}]\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$	(6.9)

Примечание. $\sum \text{CO}_2$ — общее содержание компонентов карбонатной системы; C_{CO_2} — концентрация свободного CO_2 ; $p\text{CO}_2$ — парциальное давление CO_2 ; S_{CO_2} — растворимость CO_2 при данной температуре и давлении 10^5 Па; Alk — карбонатная щелочность; $[c_i]$ — концентрация ионов; $[c_i]\gamma_i$ — активность ионов; $a\text{H}^+$ — активность ионов водорода; γ_i — коэффициенты активности ионов; K_1 и K_2 — термодинамические константы соответственно первой и второй ступени диссоциации угольной кислоты; L_0 — термодинамическое произведение растворимости CaCO_3 ; L — произведение активности CaCO_3 .

* При анализе получают общую щелочность $\text{Alk}_{\text{общ}}$: $\text{Alk}_{\text{общ}} = \text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{HS}^- + \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- + \text{H}^+$.

Однако карбонатная щелочность настолько близка к общей, что в большинстве случаев их не разделяют из-за малой концентрации других составляющих.

** Под концентрацией H_2CO_3 подразумевается общая концентрация растворенного CO_2 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$); тем самым допускается, что растворенный CO_2 находится в виде H_2CO_3 .

*** Для недиссоциированной H_2CO_3 коэффициент активности равен единице.

мых вод могут быть следующие варианты определения концентраций форм производных угольной кислоты: а) при невозможности аналитического определения отдельных составляющих производят расчет всех форм производных угольной кислоты (главным образом для минеральных вод) по известной концентрации $\sum \text{CO}_2$ и значениям рН с помощью уравнений (6.1), (6.4), (6.5) или (6.1), (6.7), (6.8) (см. табл. 6.9); б) если позволяет точность методов определения, часть составляющих определяют аналитически, концентрации остальных устанавливают расчетом с использованием уравнений (6.2) — (6.5), (6.7), (6.8).

Концентрацию равновесного диоксида углерода и степень насыщенности воды карбонатом кальция определяют расчетом. Концентрацию агрессивного диоксида углерода определяют либо расчетом, либо анализом (по методу Гейера) с применением порошка мрамора или искусственно приготовленного карбоната кальция [58].

Самыми характерными показателями, выражающими состояние карбонатной системы, являются концентрация агрессивного диоксида углерода и степень насыщенности воды карбонатом кальция. Расчет этих показателей дает возможность наиболее ясно представить качество воды с точки зрения карбонатного равновесия.

Следует отметить, что расчетные методы надежны для чистых природных вод, не содержащих, кроме различных форм производных угольной кислоты, других буферных веществ, свободных кислот и т. п.

6.9.1.1. Расчеты карбонатного равновесия для природных вод с минерализацией менее 100 мг/дм³ без учета активностей ионов

Поведение ионов в природных водах при минерализации примерно до 100 мг/дм³ позволяет проводить расчеты карбонатной системы без учета активности индивидуальных ионов.

Содержание отдельных компонентов можно рассчитать, зная константы соответствующих равновесий. Совместное решение уравнений (6.1), (6.4) и (6.5) дает выражения для отдельных форм производных угольной кислоты:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \sum^* \text{CO}_2 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}; \quad (6.10)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sum^* \text{CO}_2 \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}; \quad (6.11)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sum^* \text{CO}_2 \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}. \quad (6.12)$$

Вычисленные на основании уравнений (6.10)—(6.12) соотношения молярных концентраций отдельных форм производных угольной кислоты при различных значениях рН, выраженные в процентах их общего содержания, приведены в табл. 6.10.

В действительности в природных условиях в большинстве случаев не HCO_3^- , CO_3^{2-} и H_2CO_3 зависят от значений рН, а именно соотношение форм карбонатного равновесия определяет значение рН. Основными же факторами, от которых зависит равновесие, являются концентрации H_2CO_3 и ионов кальция: первый

* Концентрацию $\sum \text{CO}_2$ можно точно определить газометрическими методами.

Таблица 6.10

Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от pH воды без учета активностей ионов [1]

Форма	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CC}_3]$	99,7	93,2	71,5	20,0	2,4	0,2	—
$[\text{HCO}_3^-]$	0,3	2,8	28,5	83,0	97,2	95,7	70,4
$[\text{CO}_3^{2-}]$	—	—	—	—	0,4	4,1	29,6

определяет концентрацию HCO_3^- , а второй, лимитируя растворимость CaCO_3 , влияет на концентрацию CO_3^{2-} .

6.9.1.2. Расчеты карбонатного равновесия для природных вод с минерализацией более 100 мг/дм³ с учетом активностей ионов

Для природных вод с минерализацией более 100 мг/дм³ при расчете карбонатного равновесия необходимо использовать некоторые положения электростатической теории растворов, в частности понятие активности.

В гидрохимической практике активности ионов могут быть определены с помощью ионоселективных электродов или рассчитаны.

При переходе от концентрации к активности и наоборот необходимо знать коэффициенты активности ионов γ_i , для расчета которых используют формулу Дебая—Хюккеля или ее модификации в зависимости от ионной силы раствора μ :

$$\lg \gamma_i = -Az^2 \sqrt{\mu} \quad \text{при } \mu < 0,001; \quad (6.13)$$

$$\lg \gamma_i = -Az^2 \sqrt{\mu} / (1 + Ba \sqrt{\mu}) \quad \text{при } 0,001 < \mu < 0,05; \quad (6.14)$$

$$\lg \gamma_i = -Az^2 \sqrt{\mu} / (1 + Ba \sqrt{\mu}) + C\mu \quad \text{при } \mu > 0,05, \quad (6.15)$$

где A и B — константы, характеризующие растворитель при данных температуре и давлении; a — эффективный диаметр иона; C — константа, учитывающая взаимовлияние ионов в растворе, рассчитывается теоретически или подбирается эмпирически; z — заряд иона.

Для расчета C можно применять формулу, предложенную В. М. Левченко [34]:

$$C = (RT/2F) z_1 z_2, \quad (6.16)$$

где $R = 8,3147$ Дж/(°С·моль) — газовая постоянная; $F = 9,648456 \times 10^4$ Кл/моль — число Фарадея; T — абсолютная температура; z_1 и z_2 — заряды ионов.

Некоторые значения параметров уравнения Дебая—Хюккеля приведены в табл. 8 и 9 прил. к главе 6.

Для расчета коэффициентов активности в концентрированных растворах кроме формулы (6.15) применяют и другие методы, например среднесолевого метод и правило Харнеда [13].

Ионную силу раствора μ рассчитывают по общеизвестной формуле

$$\mu = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (6.17)$$

где c_i — концентрация ионов, моль/дм³.

В случае если концентрация ионов выражена в мг/дм³, ионная сила может быть вычислена по формуле

$$\mu = 0,5 (k_1 c_1 + k_2 c_2 + \dots + k_n c_n) \cdot 10^{-3}, \quad (6.18)$$

где k_1, k_2, \dots, k_n — коэффициенты пересчета, значения которых приведены в табл. 6.11.

Таблица 6.11

Коэффициенты пересчета для вычисления μ по уравнению (6.18)

Ион	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SC ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
k	0,100	0,170	0,043	0,026	0,042	0,028	0,016	0,016

Методы расчета карбонатного равновесия существенно зависят от характера изучаемых природных вод. Поскольку чаще всего поверхностные воды являются пресными и солоноватыми, то ниже приведем расчет для вод с минерализацией до 3—4‰ [7]. Методы расчета карбонатной системы морских и минеральных вод даны в ряде работ [4, 18, 41, 54].

Важное значение имеет выбор термодинамических констант диссоциации угольной кислоты и произведения растворимости карбоната кальция, принимаемых за норму при данных условиях (температура, давление). Анализ такого выбора подробно изложен в работах В. Я. Еременко [21], С. С. Заводнова [22] и др. Наиболее часто используемые при расчетах константы карбонатного равновесия приведены в табл. 10 прил. к главе 6.

6.9.1.3. Расчет концентраций отдельных форм производных угольной кислоты

Расчет компонентов карбонатной системы по уравнениям (6.10) — (6.12) хотя и наиболее точен, но из-за большой сложности определения $\sum \text{CO}_2$ выполняется редко, главным образом для минеральных вод. Чаще прибегают к более простому расчету HCO₃⁻ и CO₃²⁻ по карбонатной щелочности (см. уравнение (6.3)).

Решая совместно уравнения (6.3) и (6.8), можно рассчитать концентрации HCO₃⁻ и CO₃²⁻:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{a_{\text{H}^+} A_{\text{ik}}}{a_{\text{H}^+} + 2K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}; \quad (6.19)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A_1 K_2}{2K_2 + a\text{H}^+ \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6.20)$$

Расчет содержания свободного диоксида углерода ведется по уравнению (6.7)

$$[\text{CO}_2] = (a\text{H}^+ [\text{HCO}_3^-] \gamma_{\text{HCO}_3^-}) / K_1 \quad (6.21)$$

Активность ионов водорода можно определить по известному значению рН [1] (см. табл. 11 прил. к главе 6).

Расчет концентрации равновесного диоксида углерода [7]. Важнейшим условием устойчивости карбонатной системы в природных водах, помимо равновесия $\text{CaCO}_3_{\text{раств}} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3_{\text{твердый}}$, является равновесие растворенного диоксида углерода ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$) с гидрокарбонатными и карбонатными ионами. Равновесная концентрация CO_2 может быть определена расчетом на основании совместного решения уравнений (6.7) — (6.9):

$$[\text{CO}_2] = \frac{K_2}{K_1 L} (\gamma_{\text{HCO}_3^-})^2 [\text{HCO}_3^-]^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \quad (6.22)$$

Коэффициенты активности, рассчитанные по уравнению (6.14), приведены в табл. 12 прил. к главе 6.

Сравнение равновесной концентрации CO_2 с концентрацией, найденной анализом или рассчитанной (см. уравнение (6.21)), позволяет качественно решить, может ли данная вода растворять твердый CaCO_3 ($\text{CO}_2_{\text{своб}} > \text{CO}_2_{\text{равн}}$) или, наоборот, выделять его ($\text{CO}_2_{\text{равн}} > \text{CO}_2_{\text{своб}}$, или же, наконец, равновесие будет устойчивым ($\text{CO}_2_{\text{равн}} = \text{CO}_2_{\text{своб}}$).

Расчет концентрации агрессивного диоксида углерода [7]. Агрессивным диоксидом углерода называется та его растворенная часть, находящаяся в избытке против равновесного, которая при переводе твердого CaCO_3 в раствор будет израсходована непосредственно на реакцию. Следовательно, находящийся в растворе избыточный против равновесного диоксид углерода может быть подразделен на две части: агрессивный CO_2 , непосредственно переходящий в HCO_3^- при растворении CaCO_3 , и CO_2 , который должен остаться в растворе для увеличения содержания равновесного CO_2 , возросшего в соответствии с новым равновесием при увеличившейся концентрации Ca^{2+} и HCO_3^- .

Расчет концентрации агрессивного CO_2 характеризует количественно степень агрессивности воды, увеличение концентрации HCO_3^- в воде и количество CaCO_3 , могущее раствориться в данной воде. Оценка степени агрессивности должна даваться согласно инструкции «Признаки и нормы агрессивности воды — среды для железобетонных и бетонных конструкций» (СН 249-63), утвержденной Госстроем СССР.

Концентрацию агрессивного CO_2 рассчитывают путем решения кубического уравнения типа $x^3 + ax^2 + bx - c = 0$:

$$\begin{aligned}
& [\text{HCO}_3^-]^3 + (2[\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{HCO}_3^-]_0)[\text{HCO}_3^-]^2 + \\
& + \frac{[\text{HCO}_3^-]_0 K_1 L}{K_2 (\gamma_{\text{HCO}_3^-})^{2+} \gamma_{\text{Ca}^{2+}}} - \frac{(2[\text{CO}_2]_0 + [\text{HCO}_3^-]_0) K_1 L}{K_2 (\gamma_{\text{HCO}_3^-})^2 \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}, \quad (6.23)
\end{aligned}$$

где $[\text{HCO}_3^-]_0$, $[\text{Ca}^{2+}]_0$ и $[\text{CO}_2]_0$ — начальные концентрации, моль/дм³; $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{CO}_2]$ — концентрации при наступившем равновесии, т. е. после того, как агрессивный CO_2 вступил в реакцию с твердым CaCO_3 . Значение x , соответствующее концентрации HCO_3^- , находят путем итераций. В целях ускорения этой процедуры следует свободный член уравнения (6.23) разделить на коэффициент при x в первой степени. Искомое значение x будет находиться в интервале между полученным частным и начальной концентрацией HCO_3^- (аналитически найденной).

Разность $[\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0$ выражает то количество молей вещества, на которое увеличилась концентрация HCO_3^- в растворе при установлении нового равновесия. Поэтому концентрацию агрессивного CO_2 можно рассчитать следующим образом:

$$\text{CO}_2 \text{ агр} = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0) \cdot 22 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3. \quad (6.24)$$

Количество растворившегося CaCO_3 (мг/дм³):

$$\text{CaCO}_3 = ([\text{HCO}_3^-] - [\text{HCO}_3^-]_0) \cdot 50 \cdot 10^3. \quad (6.25)$$

В водах с минерализацией до 100 мг/дм³ агрессивный CO_2 составляет 90—99% свободного CO_2 , с минерализацией 200 и 300 мг/дм³ соответственно 78—94 и 60—80%. С ростом минерализации воды доля агрессивного CO_2 относительно свободного CO_2 уменьшается до полного исчезновения [8].

Кроме вышеприведенного метода расчета концентрации агрессивного CO_2 существуют другие методы, например метод Лемана и Реусса [49], а также графические методы [18].

Правильность расчета зависит от многих условий, поэтому его результаты почти всегда являются приближенными. Расчеты нельзя производить, если в воде присутствуют мешающие вещества, а также при анализе сильно загрязненных природных вод.

6.9.1.4. Расчет степени насыщенности природных вод CaCO_3

Способность образовывать пересыщенные растворы свойственна большинству солей, но для карбонатной системы границы метастабильного состояния пересыщенных растворов особенно широки. Причины, вызывающие это состояние, разнообразны: образование в начальной стадии твердой фазы CaCO_3 в очень высокодисперсном состоянии, близком к коллоидному, растворимость которой значительно выше, чем макрокристаллов [5]; образование на поверхности высокодисперсных частиц CaCO_3 защитных органических пленок [6, 52]; образование комплексов органиче-

ских веществ с ионами кальция [23]; образование ионных пар Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- с другими ионами [13, 23, 52]. Имеют значение и затруднения, возникающие при установлении равновесия этой сложной многоступенчатой гетерогенной системы, в состав которой одновременно входят газообразные, жидкие и твердые вещества.

Природная вода может долгое время находиться в пересыщенном состоянии, без выделения в осадок CaCO_3 . Пересыщение CaCO_3 в 2—3 раза в природных водах — постоянное явление, известны пересыщения даже больше 10-кратных [1].

Для определения степени насыщенности природных вод CaCO_3 (K_s) наибольшее распространение получил метод расчета, рекомендованный О. А. Алекиным [1]:

$$[\text{CO}_3^{2-}]^* = \frac{\text{Alk} K_2}{2K_2 + a\text{H}^+ \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{HCO}_3^-}}; \quad (6.20)$$

$$L = [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{CO}_3^{2-}] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}; \quad (6.9)$$

$$K_s = L/L_0. \quad (6.26)$$

Образование Ca^{2+} , HCO_3^- и CO_3^{2-} ионных пар с другими ионами может существенно снизить степень насыщенности вод CaCO_3 [35, 52]. Однако в настоящее время в связи с отсутствием достоверных констант диссоциации ионных пар для диапазона температуры 0—30°С расчеты по вышеуказанным формулам носят приближенный характер, приводят к результатам, сомнительным или не согласующимся с экспериментальными данными [35, 52], и, скорее всего, по точности уступают традиционным методам расчета.

Соотношения, характерные для карбонатного равновесия, могут быть с некоторыми изменениями использованы для расчетов равновесий между формами других слабых кислот и равновесий «вода — малорастворимое вещество» [9, 18, 28, 46]. Расчеты затруднены из-за отсутствия в литературе значений констант равновесий или их противоречивостью.

6.9.2. Сульфидное равновесие

Главные задачи, решаемые при исследовании сульфидного равновесия, — определение концентрации свободного сероводорода в жидкой и газообразной фазах, активности S^{2-} и окислительно-восстановительного потенциала воды; для некоторых целей — вычисление концентрации $[\text{HS}^-]$.

Ингредиенты, входящие в сульфидное равновесие, связываются системой уравнений [1]:

$$\sum \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-};$$

* Для вод с $\text{pH} > 8,4$ концентрацию CO_3^{2-} определяют непосредственно химическим анализом [2].

$$K_{1, \text{H}_2\text{S}} = \frac{a\text{H}^+ [\text{HS}^-] \gamma_{\text{HS}^-}}{[\text{H}_2\text{S}] \gamma_{\text{H}_2\text{S}}};$$

$$K_{2, \text{H}_2\text{S}} = \frac{a\text{H}^+ [\text{S}^{2-}] \gamma_{\text{S}^{2-}}}{[\text{HS}^-] \gamma_{\text{HS}^-}}. \quad (6.27)$$

Расчет сульфидного равновесия можно выполнить аналогично расчету карбонатного равновесия, определив аналитически общее содержание всех производных сероводорода ($\Sigma \text{H}_2\text{S}$) и затем рассчитав концентрации отдельных компонентов по значениям рН по следующим формулам, которые выводятся по первой и второй ступеням диссоциации сероводородной кислоты совершенно так же, как и для H_2CO_3 :

$$[\text{H}_2\text{S}] = \Sigma \text{H}_2\text{S} \frac{(a\text{H}^+ K_1)^2}{\gamma_{\text{HS}^-} [(a\text{H}^+)^2 + a\text{H}^+ (K_1/\gamma_{\text{HS}^-}) + (K_1 K_2/\gamma_{\text{S}^{2-}})]};$$

$$[\text{HS}^-] = \Sigma \text{H}_2\text{S} \frac{a\text{H}^+ K_1}{\gamma_{\text{HS}^-} [(a\text{H}^+)^2 + a\text{H}^+ (K_1/\gamma_{\text{HS}^-}) + (K_1 K_2/\gamma_{\text{S}^{2-}})]}; \quad (6.28)$$

$$[\text{S}^{2-}] = \Sigma \text{H}_2\text{S} \frac{K_1 K_2}{\gamma_{\text{HS}^-} [(a\text{H}^+)^2 + a\text{H}^+ (K_1/\gamma_{\text{HS}^-}) + (K_1 K_2/\gamma_{\text{S}^{2-}})]};$$

здесь K_1 и K_2 — константы диссоциации H_2S . Значение $K_{1, \text{H}_2\text{S}}$ в зависимости от температуры T можно определить, по Ф. И. Головину [16], по уравнению

$$K_{1, \text{H}_2\text{S}} = (0,063T + 0,02) \cdot 10^{-7}; \quad (6.29)$$

значение $K_{2, \text{H}_2\text{S}}$ — по С. С. Заводнову [22], по уравнению

$$pK_{2, \text{H}_2\text{S}} = 12,94 - 0,016(T - 20), \quad (6.30)$$

где $[\text{H}_2\text{S}]$ — концентрация всех производных H_2S в молях; эту концентрацию определяют аналитически, но из нее надо вычесть концентрации HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Коэффициенты активности HS^- и S^{2-} могут быть рассчитаны при общей минерализации до 2—3‰.

При $\text{pH} < 9,0$ формулы для расчета концентраций $[\text{HS}^-]$ и $[\text{H}_2\text{S}]$ значительно упрощаются, так как всеми членами формулы, включающими $K_{2, \text{H}_2\text{S}}$ из-за ее малого значения можно пренебречь.

Соотношение приведенных форм производных сероводородной

Таблица 6.12

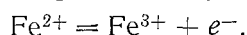
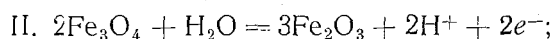
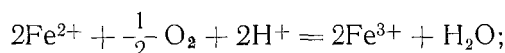
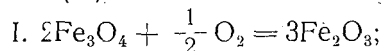
Соотношение форм производных H_2S в воде в зависимости от значений рН, ‰ молей

Форма	рН						
	4	5	6	7	8	9	10
$[\text{H}_2\text{S}]$	99,8	98,8	78,3	43,9	7,3	0,8	0,09
$[\text{HS}^-]$	0,2	1,2	21,7	56,1	92,7	99,2	99,01

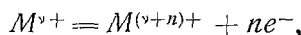
кислоты зависит от концентрации ионов водорода, которые в свою очередь связаны с карбонатной системой (табл. 6.12).

6.9.3. Окислительно-восстановительные равновесия

Окислительно-восстановительные (или редокс-) реакции могут быть представлены как реакции, включающие перенос кислорода (I) или электронов (II):



В химии растворов редокс-реакции обычно рассматриваются как реакции типа II и в общем виде выражаются формулой



где M^{v+} и $M^{(v+n)+}$ — соответственно восстановленная и окисленная форма элементов с переменной валентностью.

Константа устойчивости этой реакции при $n=1$ $K_{\text{ок-вос}} = (a_{M^{(v+n)+}} a_{e^-}) / a_{M^{v+}}$ или $a_{e^-} = K_{\text{ок-вос}} a_{M^{v+}} / a_{M^{(v+n)+}}$.

Активность электронов, таким образом, пропорциональна отношению активности восстановленного вещества к активности окисленного. Это отношение может быть определено на основе измерения окислительно-восстановительного (или редокс-) потенциала, являющегося основной характеристикой состояния редокс-равновесий [20, 36]. Этот потенциал возникает на электроде из благородного металла (инертного по отношению к среде) в растворе, содержащем обратимые редокс-системы (системы, включающие ионы элементов с переменной валентностью, которые в зависимости от условий могут окисляться или восстанавливаться).

В настоящее время нет способов определения абсолютного потенциала электрода, поэтому потенциал электрода определяют по отношению к нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят за нуль. Этот относительный редокс-потенциал обозначают через Eh [47].

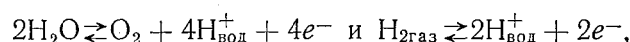
Значение Eh зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм данного элемента или его соединения в молях и значения pH, если в реакции участвуют ионы водорода, и выражается принятым в электрохимии уравнением Нернста

$$Eh = E_0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{вос}]} [\text{H}^+]^m, \quad (6.31)$$

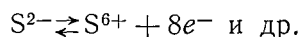
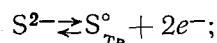
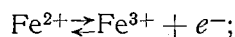
где E_0 — нормальный редокс-потенциал данной системы при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм; n — количество отданных или приобретенных электронов; m — число ионов водорода в данной реакции [1].

В природной воде значение Eh колеблется от —400 до +700 мВ, определяется всей совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов и в условиях равновесия характеризует среду сразу относительно всех элементов, имеющих переменную валентность.

Редокс-потенциал, отражая общее состояние среды, не может характеризовать емкость редокс-систем и их относительную роль в образовании данного потенциала, поэтому его измерение должно сопровождаться химическим изучением отдельных редокс-систем [47]. Редокс-система, влияние которой на общий редокс-потенциал среды преобладает, называется потенциалопределяющей. Наиболее характерными являются системы, определяющие пределы существования воды:



а также системы:



Измерив Eh и подставив в уравнение (6.31) значение E_0 (таблицы со значениями E_0 приведены в литературе, например в работах [19, 33]), можно рассчитать соотношение активностей окисленной и восстановленной форм любой редокс-системы.

Таким образом, изучение редокс-потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной валентностью в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов. Например, у ряда элементов (Fe, Mn, Ni, Co, Pb и др.) ионы более высоких степеней окисления неустойчивы в нейтральных водных растворах (подвергаются гидролизу) и концентрируются в окислительных условиях. Многие элементы, главным образом входящие в состав анионов, имеют в окисленном состоянии более высокую подвижность и накапливаются в восстановительных условиях (Mo, Cr, V и др.) [47].

Поскольку большинство реакций, протекающих в природных средах, происходит с участием протонов и электронов; естественно, что эти реакции зависят и от значений pH и Eh системы, в которой они происходят.

Значения Eh и pH можно легко определить аналитически [10, 47, 55], поэтому они удобны для установления состояния и формы, в которых находятся элементы, и характеристики типов природных вод в зависимости от двух важнейших факторов: концентрации водородных ионов раствора и присутствия в нем кислорода.

ГЛАВА 7

ПРОЦЕССЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И САМООЧИЩЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

7.1. ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Рост водоснабжения городов, других населенных пунктов и промышленных предприятий неразрывно связан с увеличением количества сточных вод, образующихся после коммунального, бытового и промышленного использования воды. В последнее время все большее значение приобретают также сточные воды сельскохозяйственного производства.

Реки являются не только естественными дренами для водного стока, но и вынужденными коллекторами всех сточных вод на водосборе. Если прежде в населенных пунктах при отсутствии или слабом развитии канализации большая часть хозяйственно-бытовых сточных вод очищалась естественным путем, фильтруясь через почву и породы, то в настоящее время с ростом городов и развитием промышленного производства сточным водам открыт прямой доступ в водные объекты через канализацию. Это влечет за собой опасность загрязнения водных объектов и в первую очередь рек. Особенно сильно загрязняются сравнительно небольшие и даже средние реки, находящиеся в промышленных, густонаселенных районах.

Загрязнение водоемов и водотоков не только сказывается на их санитарном состоянии, но и пагубно влияет на жизнь населяющих их водных организмов и ухудшает качество воды водных объектов.

Принято различать три основных вида сточных вод: хозяйственно-бытовые, промышленные и сельскохозяйственные.

7.2. ПОНЯТИЕ И КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Качество воды — характеристика состава и свойств воды, определяющая пригодность ее для конкретных видов водопользования и водопотребления [12]. Критерии качества воды — признаки, по которым производится оценка качества воды по видам водопользования и водопотребления [11].

Гигиеническим критерием называют ограничения водопользования или водопотребления, обусловленные загрязнением, опасным для здоровья или ухудшающим санитарные условия жизни населения.

Водоёмы и водотоки считаются загрязненными, если показатели состава и свойств воды в них изменились под прямым или косвенным воздействием производственной деятельности и хозяйственно-бытового использования населением и частично или полностью непригодны для одного из видов водопользования или водопотребления.

Критерием загрязненности воды является ухудшение ее качества вследствие изменения органолептических свойств и появления веществ, вредных для человека, животных, птиц, рыб, кормовых и промысловых организмов, в зависимости от вида водопользования или водопотребления, а также повышения температуры воды, изменяющей условия для нормальной жизнедеятельности водных организмов [33].

Состав и свойства воды водных объектов должны соответствовать нормативам в створе, расположенном на водотоках в 1 км выше ближайшего по течению пункта водопользования или водопотребления (водозабор для хозяйственно-питьевого водоснабжения, места купания, организованного отдыха, территория населенного пункта и т. д.), а на непроточных водоемах и водохранилищах — в 1 км по обе стороны от пункта водопользования (водопотребления). При сбросе сточных вод в черте города или любого другого населенного пункта первым пунктом водопользования является данный город или другой населенный пункт; в этом случае требования, установленные к составу и свойствам воды водоема или водотока, должны относиться к самим сточным водам.

При сбросе сточных вод в водный объект через эффективные конструкции рассеивающих выпусков, гарантирующие необходимое смещение и разбавление сточных вод в створе выпуска, требования к составу и свойствам воды относятся к воде водного объекта.

7.2.1. Состав и свойства воды водного объекта в пунктах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления

Состав и свойства воды в данном случае ни по одному показателю не должны превышать нормативы, а концентрации вредных веществ не должны превышать предельно допустимых значений (ПДК) в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования или водопотребления (табл. 7.1).

При поступлении в водные объекты нескольких веществ с одинаковым лимитирующим показателем вредности и загрязняющих веществ от вышерасположенных выпусков сумма отношений концентраций (c_1, c_2, \dots, c_n) каждого из веществ в водном объекте к соответствующей ПДК не должна превышать единицы [33]:

$$\frac{c_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{c_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{c_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1. \quad (7.1)$$

Таблица 7.1

Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования или водопотребления [33]

Показатель состава или свойств воды водоема или водотока	Критерии водопользования (водопотребления)	
	централизованное или нецентрализованное хозяйственно-питьевое водоснабжение, водоснабжение пищевых предприятий	для купания, спорта и отдыха населения, а также для водоемов в черте населенных мест
Взвешенные вещества	Содержание не должно увеличиваться более чем на 0,25 мг/дм ³	Содержание не должно увеличиваться более чем на 0,75 мг/дм ³ Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм ³ природных минеральных веществ, допускается увеличение содержания взвешенных веществ в воде в пределах 5%. Спуск взвешенных веществ со скоростью выпадения более 0,4 мм/с для проточных водоемов и более 0,3 мм/с для водохранилищ запрещен
Плавающие вещества	На поверхности водоема не должно быть плавающих пленок, пятен минеральных масел и скоплений других загрязняющих веществ и предметов	
Запахи, привкусы	Вода не должна приобретать запахи и привкусы интенсивностью более 2 баллов, обнаруживаемые непосредственно при последующем хлорировании. Вода не должна сообщать посторонних запахов и привкусов мясу рыб	
Окраска	Не должна обнаруживаться в столбике 20 см	Не должна обнаруживаться в столбике 10 см
Температура воды	Летом в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3°С по сравнению со средней месячной температурой воды самого жаркого месяца года за последние 10 лет	
Водородный показатель (рН)	Не должен выходить за пределы 6,5—8,	
Минеральный состав	Не должен превышать по сумме ионов 1000 мг/дм ³ , в том числе хлоридов 350 мг/дм ³ и сульфатов 500 мг/дм ³	Нормируются по приведенному выше показателю „привкусы“
Растворенный кислород	Не должен быть менее 4 мг/дм ³ в любой период года в пробе, отобранной до 12 ч 00 мин	
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	Значения БПК _{полн} при 20°С не должны превышать 3,0 мг/дм ³	БПК _{полн} не должно превышать 6,0 мг/дм ³
Возбудители заболеваний	Вода не должна содержать возбудителей заболеваний. Сточные воды, содержащие возбудителей заболеваний, должны подвергаться обеззараживанию после соответствующей очистки. Отсутствие в воде возбудителей заболеваний достигается обеззараживанием биологически очищенных хозяйственно-бытовых сточных вод до колииндекса не более 1000 в 1 дм ³ при остаточном хлоре не менее 1,5 мг/дм ³	
Ядовитые вещества	Не должны содержаться в концентратах, могущих прямо или косвенно оказать вредное действие на организмы и здоровье населения	

Таблица 7.2

Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей [33]

Показатель состава и свойств воды водоема или водотока	Категория водопользования	
	водные объекты, используемые для сохранения и воспроизводства ценных пород рыб, обладающих высокой чувствительностью к растворенному в воде кислороду	водные объекты, используемые для других рыбохозяйственных целей
Взвешенные вещества	Содержание по сравнению с природным не должно увеличиваться более чем на 0,25 мг/дм ³	Содержание не должно увеличиваться более чем на 0,75 мг/дм ³
Плавающие вещества	Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм ³ природных минеральных веществ, допускается увеличение их содержания до 5%. Взвешенные вещества со скоростью выпадения более 0,4 мм/с для проточных водоемов и более 0,2 мм/с для водохранилищ к спуску запрещаются	
Окраска, запах и привкусы	На поверхности не должно быть пленок и нефтепродуктов, масел, жиров и других загрязняющих веществ и предметов	
Температура воды	Вода не должна приобретать посторонних запахов, привкусов, окраски и сообщать их мясу рыб	
Водородный показатель	Не должна повышаться по сравнению с естественной температурой водоема более чем на 5°С при общем повышении температуры не более чем до 20°С летом и 5°С зимой (для водоемов, в которых обитают холодноводные рыбы (лососевые и сиговые), и более чем до 28°С летом и 8°С зимой для остальных водоемов. На местах нерестилищ налима запрещается повышать температуру воды зимой более чем до 2°С	
Концентрация растворенного в воде кислорода	Не должен выходить за пределы 6,5—8,5	В зимний период (при доставе) концентрация растворенного в воде кислорода не должна быть ниже 4,0 мг/дм ³
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	В летний период во всех водоемах концентрация растворенного в воде кислорода должна быть не ниже 6 мг/дм ³ в пробе, отобранной до 12 ч 00 мин	
Ядовитые вещества	Значения БПК _{полн} при 20°С не должны превышать 3,0 мг/дм ³ . Если в зимний период концентрация растворенного в воде кислорода в водоемах первого вида водопользования снижается до 6,0 мг/дм ³ , а в водоемах второго вида — до 4,0 мг/дм ³ , то можно допустить сброс в них только таких сточных вод, которые не изменяют БПК	
	Не должны содержаться в концентрациях, могущих прямо или косвенно оказывать вредное воздействие на рыб и водные организмы, служащие кормовой базой для рыб	

7.2.2. Состав и свойства воды рыбохозяйственных водоемов

Состав и свойства воды рыбохозяйственных водоемов должны удовлетворять рыбохозяйственным требованиям (табл. 7.2) в зависимости от условий смешения либо непосредственно в месте выпуска при организации их смешения, либо при отсутствии рассеивающего выпуска — в створе, определяемом в каждом конкретном случае органами рыбоохраны, но не далее чем в 500 м от места выпуска.

7.2.3. Условия спуска сточных вод

Согласно «Правилам охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами», в водные объекты запрещено сбрасывать сточные воды, которые могут быть использованы в системах оборотного или повторного водоснабжения, а также в бессточных производствах, воды, содержащие ценные отходы, производственное сырье, реагенты, полупродукты и конечные продукты производства в количествах, превышающих установленные нормативы технологических потерь; сточные воды, содержащие вещества, для которых не установлены ПДК, и сбросные воды, пригодные для орошения в сельском хозяйстве при соблюдении санитарных требований.

Запрещено допускать в водные объекты утечки из нефтепроводов, с нефтепромыслов, а также неочищенных сточных, подсланевых, балластных вод и утечек других веществ с плавучих средств водного транспорта. Запрещено сбрасывать сточные воды в водные объекты, объявленные заповедными в установленном законодательством Союза ССР и союзных республик порядке, в целях охраны природы и проведения научных исследований.

Условия спуска сточных вод в водные объекты определяют с учетом степени возможного смешения и разбавления сточных вод с водой водного объекта на пути от места выпуска сточных вод до расчетного (контрольного) створа ближайших пунктов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования или водопотребления. Учет процессов естественного самоочищения водных объектов от поступающих в них веществ допускается, если процесс самоочищения достаточно резко выражен и его закономерности достаточно изучены.

Место выпуска сточных вод должно быть расположено ниже по течению реки от границы данного населенного пункта и всех мест его водопользования (водопотребления) с учетом возможного обратного течения при нагонных ветрах. В системе, отводящей сточные воды в водный объект, должны быть предусмотрены приспособления для отбора проб и учета количества поступающих сточных вод. При необходимости должны быть обеспечены соответствующие автоматизированные устройства для постоянного контроля расхода, состава и свойств сточных вод.

При интерпретации результатов исследований необходимо исходить из наиболее неблагоприятных возможных ситуаций в отношении уровня загрязненности природных вод. Обычно наибольшая степень загрязненности наблюдается в маловодные годы при меженных расходах воды, поэтому концентрации загрязняющих веществ в воде реки для составления карты загрязненности пересчитывают на минимальный средний месячный расход маловодного года 95 %-ной обеспеченности [37].

7.3. ХОЗЯЙСТВЕННО-БЫТОВЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Сточные воды городов и других населенных пунктов образуются из бытовых сточных вод, сточных вод коммунальных предприятий и дождевых (ливневых) вод, стекающих по населенной местности.

Объем сточных вод зависит от количества жителей и степени благоустройства населенного пункта. Норма водоснабжения городов составляет 0,15—0,20 м³/сут на одного жителя. Общий объем хозяйственно-бытовых сточных вод городов примерно в 10 раз меньше объема промышленных сточных вод, но они представляют большую опасность, чем промышленные сточные воды, так как именно с этими сточными водами в водные объекты могут поступать возбудители различных заболеваний.

Хозяйственно-бытовые сточные воды хотя и имеют разные концентрации растворенных веществ, но состав их более или менее сходен. Считается, что в сточных водах больших городов количество взвешенных и растворенных веществ на одного жителя остается довольно постоянным — примерно 100 г/сут. Средний состав хозяйственно-бытовых сточных вод (по С. Н. Строганову и К. К. Королькову) приведен в табл. 7.3.

Таблица 7.3

Среднее количество минеральных и органических веществ в хозяйственно-бытовых сточных водах городов в расчете на одного жителя [38]

Компонент	г/сут
Аммонийный азот	7—8
Хлориды	8,5—9,0
Сульфаты	1,8—4,4
Фосфаты	1,5—1,8
Калий	3,0
Окисляемость перманганатная	5,0—7,0
БПК ₅	30—50
Взвешенные вещества	25—50

Естественно, что в сточных водах городов содержится огромное количество бактерий, достигающее сотен миллионов в 1 см³.

7.4. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Промышленные сточные воды имеют очень разнообразный химический состав, зависящий от характера производства.

К основным водопотребляющим и поэтому образующим наибольшее количество сточных вод относятся следующие отрасли промышленности: нефтеперерабатывающая, металлургическая, химическая и целлюлозно-бумажная. Естественно, что сточные воды некоторых предприятий представляют собой целые реки. Так, например, объем загрязненных сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов может достигать 10 000 м³/ч, заводов синтетического каучука и гидролизного спирта — 50 000 м³/ч.

В составе промышленных сточных вод, помимо взвешенных веществ, присутствуют самые различные по химическому составу вещества: органические (кислоты, спирты, фенолы, пестициды, СПАВ, нефтепродукты и др.), остроядовитые (цианиды, мышьяк, соли меди, цинка, ртути и др.), остропахнущие, минеральные соединения (соли, кислоты, щелочи), радиоактивные элементы и пр.

Особенно сильно загрязняют водные объекты нефть и нефтепродукты. Нефть, покрывая пленкой поверхность воды, препятствует ее аэрации, образует в воде устойчивую высокодисперсную эмульсию и частично растворяется в воде. Нефть и ее продукты губительно действуют на растительность и животный мир водоемов и водотоков. Тяжелые фракции, составляющие 30—40 % нефти, опускаются на дно и на поверхности донных отложений образуют очень устойчивый к окислению слой, вследствие чего гибнут обитающие на дне и в донных отложениях живые организмы, являющиеся кормом для рыб, птиц и т. д.

При современном развитии техники нефть в народном хозяйстве находит повсеместное применение. Огромные количества сточных вод, содержащих нефть, поступают от нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов (табл. 7.4), часть нефтепродуктов теряется при перевозках, поступает со сточными водами промышленных предприятий и гаражей.

Другим источником поступления загрязняющих веществ в водные объекты являются предприятия целлюлозно-бумажной промышленности. Сточные воды этих предприятий в своем составе содержат щелочи, спирты, соли серной и сернистой кислот, большие концентрации органических веществ и древесные волокна (табл. 7.5). Последние, отлагаясь на дне водоемов, образуют многометровые донные отложения, в которых создаются анаэробные условия.

Сточные воды коксохимических и коксогазовых предприятий содержат остроядовитые вещества: фенолы, цианиды и др. (табл. 7.6).

Таблица 7.4

Состав сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, по И. Л. Монгайту и И. Д. Родзиллеру

Показатель, компонент	Концентрация, мг/дм ³		
	средняя	мини-мальная	макси-мальная
Водородный показатель, ед. рН	7,7	7,0	8,1
Окисляемость (по атомарному кислороду) . . .	180	75	200
Сульфаты	127	81	193
Сероводород	—	Следы	8
Плотный остаток	950	688	1532
Механические примеси	150	59	260
Нефтепродукты	10000	814	41500

Таблица 7.5

Средний химический состав сточных вод целлюлозных заводов [37]

Компонент, показатель	Сульфитное производство		Сульфатное производство
	без утили-зации	с получением спирта и дрожжей	
Цвет	Темно-желтый		Светло-желтый
Запах	Сульфитных щелоков		Меркаптановый
Водородный показатель, ед. рН	4	5	
Взвешенные вещества, г/дм ³	0,3	0,2	0,2
Сухой остаток, г/дм ³	2,0	1,2	1,8
Потери при прокаливании, %	75	75	65
Окисляемость, атомарный кислород мг/дм ³	2,0	0,6	0,5
БПК ₅ , молекулярный кислород мг/дм ³	0,4	0,2	0,2

Фенолы являются одним из самых неприятных веществ, загрязняющих водные объекты. Их ПДК составляет всего 1мкг/дм³. Помимо сильных токсических свойств, фенолы даже в самой малой концентрации придают воде неприятный аптечный запах, усиливающийся к тому же при последующем ее хлорировании.

Сильно загрязняются малые реки сточными водами, откачиваемыми из угольных шахт и рудников горной промышленности. Эти воды очень часто имеют высокую минерализацию, кислую реакцию (содержат свободную серную кислоту), повышенные концентрации железа, алюминия, марганца и других тяжелых металлов.

Таблица 7.6
Химический состав сточных вод коксохимических заводов [38]

Компонент	г/дм ³
Взвешенные вещества (при 105° С)	0,4—0,6
В том числе летучая часть	0,2—0,3
Сухой остаток (при 105° С)	2,5—4,0
В том числе летучая часть	1,5—2,5
Окисляемость (атомарный кислород)	0,001—0,003
БПК (молекулярный кислород)	0,0005—0,0045
Хлориды	0,5—4,5
Аммиак	0,8—1,0
Сера (общая)	0,1—0,2
Фенолы	0,5—1,5
Цианиды	0,03—0,10
Осадок, % объема воды	0,5—1,5

Более подробные сведения о химическом составе сточных вод предприятий различных отраслей промышленности приводятся в справочнике «Укрупненные нормы расхода воды и количества сточных вод на единицу продукции или сырья» [38].

7.5. СТОЧНЫЕ ВОДЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Загрязняют водотоки и водоемы сточные воды сельскохозяйственного производства, особенно коллекторные и дренажные воды орошаемых земель, сточные воды животноводческих комплексов и ферм. Сток с сельскохозяйственных угодий может быть поверхностным и почвенным.

Состав минеральных солей, вымываемых из почв, зависит от степени и характера засоленности почв, условий орошения, состояния коллекторно-дренажных сетей и других условий. Количество выносимых солей колеблется в больших пределах: от 1 до 200 т/га. Наибольшее количество солей поступает в водные объекты с орошаемых массивов засушливых зон. В связи с широким применением удобрений часть их выносятся вместе со сбросными и дренажными водами в водоемы и водотоки, загрязняя их, а выносимые азот и фосфор являются причиной их евтрофикации (табл. 7.7).

Условия выноса пестицидов определяются устойчивостью пре-

Таблица 7.7

Вынос минеральных веществ с орошаемых земель [37]

Оросительная система	Минерализация коллекторных вод, ‰	Вынос веществ		
		соли, т/га	азот, кг/га	фосфор, кг/га
Арысь-Туркестанская	3—12	70—224	—	—
Нижне-Донская	0,3—11,0	3,1—5,1	2,4	0,4
Терско-Кумская	0,9—4,4	3,2—8,8	10,5	0,03
Пролетарская	0,5—25,0	23,1—40,1	8,2	0,6
Азовская	—	—	2,5	0,1

паратов в природной среде. Наиболее устойчивыми являются хлорорганические пестициды (ДДТ, хлордан, гексахлорциклогексан и др.), которые могут сохраняться в почве до 15 лет. Значительно менее устойчивы фосфорорганические пестициды (хлорофос, карбофос и др.), которые полностью исчезают из почвы в течение 45—60 сут.

Под влиянием сброса минеральных и органических веществ в воде водных объектов происходят значительные изменения в концентрации отдельных компонентов химического состава, а также в количественном и качественном составе флоры и фауны.

В связи с интенсификацией сельскохозяйственного производства и сооружением в нашей стране крупных животноводческих комплексов немаловажное значение приобретает загрязнение водных объектов сточными водами этих комплексов.

7.6. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

В настоящее время известны единичные, косвенные и комплексные оценки загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям (рис. 7.1). Единичные и косвенные оценки являются традиционными. Появление в гидрохимии нового вида оценок загрязненности поверхностных вод — комплексных — определено необходимостью иметь четкое представление о характере и степени загрязненности поверхностных вод возрастающим количеством химических веществ, связанной с усилением антропогенной нагрузки на водные объекты (табл. 7.8, 7.9).

Само понятие «комплексная оценка загрязненности поверхностных вод» в настоящее время не гостировано, но им широко пользуются. Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод — это представление о степени загрязненности воды либо о ее качестве, однозначно отражающее через ту или иную систему

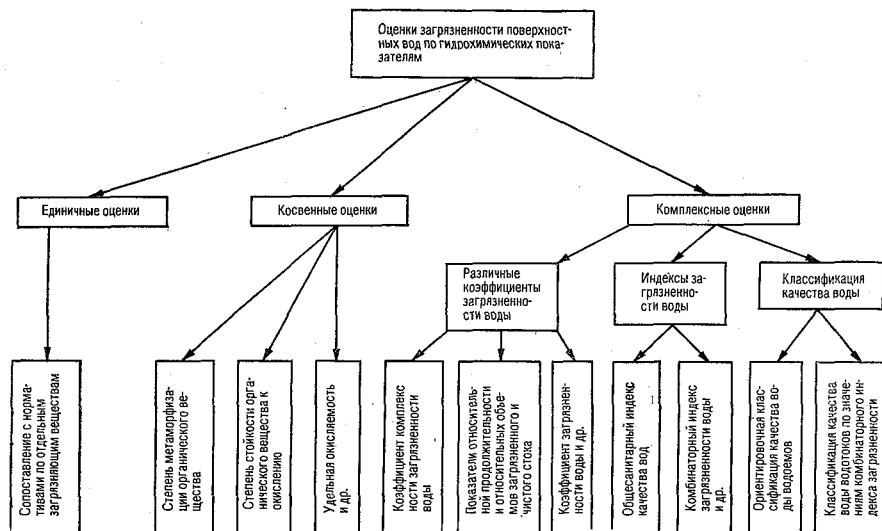


Рис. 7.1. Виды оценок загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям.

Таблица 7.8

Основные требования, предъявляемые к комплексным оценкам

Вид комплексных оценок	Требования к комплексным оценкам
Коэффициенты загрязненности воды; индексы загрязненности воды	<ol style="list-style-type: none"> 1) должны иметь физический смысл, быть несложными в определении, логически понятными; 2) должны обладать универсальностью, т. е. возможностью их использования для характеристики качества воды как в отдельных створах, так и в целом по реке, речному бассейну, региону и т. д.; 3) должны обладать максимальной информативностью, т. е. минимальное количество показателей, используемых для их построения, должно обеспечивать максимально полную и надежную оценку загрязненности поверхностных вод; 4) должны быть сопоставимы между собой в пределах соответствующей территории водного бассейна или его участка; 5) должны поддаваться автоматизированной обработке и накоплению

показателей в той или иной форме всю либо определенным образом ограниченную совокупность характеристик состава и свойств воды относительно количественных характеристик, чаще нормативов, для определенного вида водопользования или водопотребления [16].

Коэффициенты загрязненности воды водных объектов представляют собой наиболее абстрактные показатели, чаще всего учитывающие небольшое число элементов сложного объекта комплексного оценивания. Применяются коэффициенты загрязненности воды, комплексности загрязненности воды, модульный коэффициент выноса загрязняющих веществ, показатели относительной продолжительности и относительных объемов загрязненного и чистого стока [17, 24, 34] и др.

Наиболее информативны индексы загрязненности либо качества воды. В соответствии с ГОСТом 17.1.1.01—77, «индекс качества воды — обобщенная числовая оценка качества воды по совокупности основных показателей и видам водопользования» [11]. Как правило, индексы — это формализованные показатели загрязненности воды, обобщающие более широкие группы натуральных показателей, разнообразнее и с большей степенью объективности учитывающие различные стороны оцениваемого объекта, имеющие в связи с этим более сложную структуру. Такие виды комплексных оценок обеспечивают более разностороннюю и адекватную оценку качества воды. К ним относятся индекс качества воды [7], комбинаторный индекс загрязненности воды [18], общесанитарный индекс качества воды [13], гидрохимический индекс качества воды [19], комплексная оценка степени загрязнения водоемов токсичными веществами [26] и др.

Систематизация качества поверхностных вод на основе определенных критериев приводит к необходимости разработки различных классификаций загрязненности или качества воды водных объектов. Чаще всего при классификации качества поверхностных вод производят сопоставление рассчитанных определенным образом концентраций с соответствующими нормативными или интервальными значениями показателей, установленных для каждого класса качества [2, 6, 14, 20, 21]. В других случаях классификацию качества поверхностных вод осуществляют по значениям индексов, рассчитанных по предложенной схеме, например классификация качества воды по значениям общесанитарного индекса качества воды и индекса загрязненности [13] или классификация качества поверхностных вод по значениям комбинаторного индекса загрязненности [18] и т. д. Как правило, классификация качества поверхностных вод включает 5—6 классов качества, позволяющих ранжировать качество воды от чистой или очень чистой до грязной или очень грязной.

В настоящее время комплексные оценки загрязненности поверхностных вод представляют собой довольно разнородную систему методов оценки различной степени формализации. Многообразие методов загрязненности поверхностных вод обусловлено различными уровнями исследования водных объектов, целями и задачами оценки качества воды, разнообразием позиций, с которых ведется оценка и применяемых для этого критериев оценки.

Имеющиеся сейчас методы комплексной оценки загрязненности поверхностных вод различаются по целям использования, принци-

Таблица 7.9

Характеристика методов комплексной оценки загрязненности поверхностных вод

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
1	А. А. Былинкина, С. М. Драчев, А. И. Ицкова [6]	Химические, бактериологические, гидробиологические, и физические	17 (группа токсичных веществ). Выделено 5 главных показателей	Интервалы значений показателей, установленные на основании литературных данных и личного опыта авторов
2	Организации и страны—члены СЭВ [15]	Химические, биологические	49	Нормативы качества воды, установленные на основании опыта специалистов водного хозяйства стран—членов СЭВ и национальных стандартов
3	Х. А. Рельнер, А. К. Каск, А. Э. Саава, К. Т. Даубарас, П. Мицкене [7]	Химические, микробиологические	Не менее 11	Интервалы значений, установленные в результате анализа региональных данных. Базовое значение соответствует действующим нормативам
4	В. И. Гурарий, А. С. Шайн [13, 41]	Химические, микробиологические	12	Интервалы значений показателей, установленные на основании использования методов экспертных оценок. Базовое значение соответствует ПДК хозяйственно-бытового назначения
5	Ж. П. Амбразене [2]	Микробиологические, гидробиологические и химические	16	Интервалы значений показателей, установленные с использованием регрессионного анализа
6	А. В. Караушев, Б. Г. Скакальский, А. Я. Шварцман, Л. И. Фаустова [24, 27]	Гидрохимические	Не ограничено	Нормативы, предъявляющие наиболее жесткие требования к воде

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Наличие классификации
<p>Качество воды определяется условной величиной, полученной как среднее арифметическое из баллов, назначенных по каждому из учитываемых ингредиентов в соответствии с их абсолютными концентрациями</p>	<p>Строго ограничен перечень учитываемых ингредиентов; количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Средние значения для периода наиболее критического состояния водоема</p>	<p>Классификация включает 6 классов качества (1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно чистая, 4 — загрязненная, 5 — грязная, 6 — очень грязная)</p>
<p>Сопоставление достоверных значений с нормативами. Установление класса качества воды по показателю, относящему воду к наилучшему классу</p>	<p>Качественный состав зависит от цели исследований; количество данных — не менее 24 результатов анализа</p>	<p>Достоверные значения показателей при определенной степени вероятности</p>	<p>Классификация включает 6 классов качества (1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — очень незначительно загрязненная, 4 — незначительно загрязненная, 5 — сильно загрязненная, 6 — очень загрязненная)</p>
<p>Качество воды определяется по расчетному показателю критической группы с учетом заданного вида водопользования или водопотребления</p>	<p>Перечень ингредиентов не лимитирован по одной группе веществ (вредные), но строго ограничен по другой (органические). Количество необходимой информации не ограничено</p>	<p>Концентрации, соответствующие маловодным условиям водотока</p>	<p>Классификация включает 5 классов качества (1 — чистая, 2 — слабо загрязненная, 3 — умеренно загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — сильно загрязненная)</p>
<p>Индекс качества воды представляется двумерным вектором $I(I_{o.c.}, I_3)$, [7], где $I_{o.c.}$ — общесанитарный индекс; $I_{o.c.} = \left[\prod_{i=1}^n \gamma_i \times w_i \right]^{1/n}$; $I_3 = \sqrt[3]{\prod_{i=1}^n q_i}$ (2)</p> <p>(1) I_3 — индекс специфических загрязняющих веществ:</p>	<p>Качественный состав показателей строго лимитирован; количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Оценка производится по единичным результатам анализа, средним, экстремальным и другим в зависимости от имеющейся информации и поставленных задач</p>	<p>Классификация включает 5 классов качества (1 — очень чистая, 2 — чистая, 3 — умеренно загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная)</p>
<p>Сопоставление содержания отдельных показателей с установленными интервалами концентраций для каждого класса качества</p>	<p>Качественный состав показателей строго лимитирован; количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Оценка производится по средним концентрациям, полученным из нескольких результатов анализа</p>	<p>Классификация включает 5 классов качества (1 — чистая, 2 — слабо загрязненная, 3 — умеренно загрязненная, 4 — сильно загрязненная, 5 — очень сильно загрязненная)</p>
<p>а) показатели относительной продолжительности стока загрязненной ($\tau_{заг}$) и чистой ($\tau_ч$) воды [25]: $\tau_{заг} = t_{заг} / t_{год}$; (3) $\tau_ч = 1 - \tau_{заг}$; (4)</p>	<p>Для выполнения расчетов необходимы данные гидрохимических наблюдений и гидрограф стока. Гидрохимические наблюдения должны освещать все фазы гидрологического режима</p>	<p>Результаты химического анализа проб воды за определенный период наблюдений</p>	<p>Классификации нет</p>

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
7	В. Н. Жукинский, О. П. Окснюк, Г. Н. Олейник, С. И. Кошелева [20, 21]	Химические, гидро-биологические, бактериологические, физические	20 (из них 16 относятся к обязательным)	Интервалы значений показателей, установленные на основании литературных данных и личного опыта авторов
8	С. М. Марголина, Г. М. Рохлин [26]	Химические вещества, нормируемые по токсикологическому лимитирующему показателю вредности (ЛПВ)	Не ограничено	Нормативы рыбохозяйственного водопользования
9	В. П. Белогуров, В. Р. Лозанский, А. Песина, А. И. Семьян [3]	Гидрохимические	То же	Нормативы, предъявляющие наиболее жесткие требования к воде

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Наличие классификации
<p>б) Показатели относительных объемов загрязненного ($\alpha_{\text{заг}}$) и чистого ($\alpha_{\text{ч}}$) стоков:</p> $\alpha_{\text{заг}} = V_{\text{заг}} / V_{\text{год}}; \quad (5)$ $\alpha_{\text{ч}} = 1 - \alpha_{\text{заг}}; \quad (6)$ <p>в) Условный показатель внешнего водообмена $T_{\text{усл}}$:</p> $T_{\text{усл}} = W_{\text{оз}} / V_{\text{в}}; \quad (7)$ <p>Сопоставление содержания отдельных показателей с интервалами концентраций, установленными для каждого класса качества</p> <p>Комплексная оценка загрязненности природных вод токсичными веществами определяется по конечной формуле [26]</p> $F(p, t) = \text{ПДК}_N \times \sqrt{\left(\frac{c_1}{\text{ПДК}_1}\right)^{2\mu_1/\mu_1} + \dots + \left(\frac{c_N}{\text{ПДК}_N}\right)^{2\mu_N/\mu_N}} \quad (8)$ <p>Комплексная оценка загрязненности природных вод определяется по формуле [37]</p> $\text{КЗ} = \frac{1}{J} \sum_{i=1}^J \times \left(\frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^J \gamma_{ijn} \right) \quad (9)$ <p>При учете одновременного присутствия нескольких веществ с одинаковым ЛПВ — по формуле</p> $\text{КЗ}' = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \times \left(\frac{1}{N_l} \sum_{j=1}^j \sum_{n=1}^{N_l} \times \delta_{ljn} \right) \quad (10)$	<p>Качественный состав показателей лимитирован предлагаемой классификацией; количество необходимой информации не устанавливается</p> <p>Качественный состав показателей не лимитирован; количество необходимой информации не устанавливается</p> <p>Объем необходимой информации не ограничен количественными, ни качественными характеристиками. Однако при расчетах коэффициента загрязненности необходимо обращать внимание на систематичность контроля вод</p>	<p>Оценка производится по экстремальным и средним концентрациям за определенный временной интервал</p> <p>Единые результаты анализа</p> <p>То же</p>	<p>Классификация включает 5 классов (1 — предельно чистая; 2 — чистая; 3 — удовлетворительной чистоты; 4 — загрязненная; 5 — грязная) и 9 разрядов</p> <p>Классификации нет</p> <p>То же</p>

№ п/п	Авторы метода	Показатели, на основе которых разработан метод	Общее количество используемых показателей	Критерий оценки
10	В. П. Емельянова, Г. Н. Данилова, Т. Х. Колесникова [16, 18]	Гидрохимические	Не ограничено	Нормативы, предъявляющие наиболее жесткие требования в воде
11	В. П. Емельянова, Г. Н. Данилова, И. Д. Родзиллер [19]	Химические	Не более 9	Нормативы рыбохозяйственного и хозяйственно-бытового водопользования и водопотребления
12	Г. Н. Красовский, А. И. Борисов, Л. Я. Васюкович, Н. А. Егорова	Физико-химические, химические, бактериологические	Верхний предел не ограничен, но не менее 6	Нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления
13	И. П. Плетникова, А. М. Сологуб	Физико-химические, химические, бактериологические	Верхний предел не ограничен, но не менее 8	Интервалы значений показателей (кроме токсичных веществ), установленные на основании анализа их содержания в водоемах Сибири и Дальнего Востока. Для токсичных веществ нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления
14	Ю. В. Новиков, С. И. Плитман, К. О. Ласточкина, Р. М. Хвастунов, [31]	Химические, бактериологические	Не устанавливается	Нормативы хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления

Способ формализации данных	Необходимый объем информации	Вид используемой информации	Наличие классификации
<p>Переход от реальных значений концентраций ингредиентов к условным единицам (баллам) через использование двух родов классификации: по устойчивости и уровню загрязненности. Обобщенный оценочный балл равен произведению оценок по указанным классификациям. В целом качество воды определяется значением комбинаторного индекса загрязненности, полученным сложением обобщенных оценочных баллов всех учитываемых показателей</p>	<p>Качественный и количественный состав информации не лимитирован. Однако при расчетах комбинаторного индекса загрязненности необходимо принимать материалы равной представительности (по количеству результатов анализа, их полноте, распределению в течение рассматриваемого периода и т. д.)</p>	<p>На основе фактических концентраций загрязняющих веществ рассчитывают значения [18]</p> $H_i = N \text{ ПДК}_i / N_i \quad (11)$ <p>и</p> $K_i = c_i / \text{ПДК}_i \quad (12)$	<p>Классификация включает 5 классов качества (1 — слабо загрязненная, 2 — загрязненная, 3 — грязная, 4 — очень грязная, 5 — чрезвычайно грязная). Третий и четвертый классы качества разбиты соответственно на 2 и 4 разряда</p>
<p>Основана на общесанитарном индексе Гурария — Шайн с введением в него поправки на концентрацию, рассчитываемую по формуле [19]</p> $\Delta J_i = (W_p - W_i) / \sum_{i=1}^n W_i \quad (13)$	<p>Качественный состав показателей ограничен перечнем, учитываемым при расчетах общесанитарного индекса; количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Единичные, средние, экстремальные и другие концентрации</p>	<p>Классификация аналогична приведенной под № 4 в табл. 7.9</p>
<p>Индекс загрязнения определяется по таблице на основании абсолютных концентраций одних показателей и степени превышения ПДК других. Санитарное состояние водоема определяется индексом загрязненности, определяемым по тому показателю, который изменен в наибольшей степени</p>	<p>Лимитированы показатели, характеризующие санитарный режим водоемов, и бактериологические показатели. Остальные показатели не лимитированы. Количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Вид используемой информации не уточняется</p>	<p>Классификация включает 4 степени загрязнения (1 — допустимое, 2 — умеренное, 3 — высокое, 4 — чрезвычайно высокое)</p>
<p>Качество воды определяется через общий индекс загрязненности, полученный суммированием числовых значений условных коэффициентов с последующим делением на количество использованных показателей</p>	<p>Качественный состав лимитируется 7 показателями; перечень токсичных веществ не ограничен. Используются данные за последние 3 года наблюдений (не менее 12 результатов)</p>	<p>Осредненные данные за анализируемый период наблюдений</p>	<p>Классификация включает 5 классов (1 — чистая, 2 — относительно чистая, 3 — слабо загрязненная, 4 — загрязненная, 5 — грязная)</p>
<p>Рассчитывается комплексная оценка уровня загрязнения по каждому лимитирующему признаку вредности по формуле [31]</p> $W = \frac{1}{n} \sum (\delta_i - 1) + 1 \quad (14)$	<p>Перечень показателей и количество необходимой информации не устанавливается</p>	<p>Фактические концентрации загрязняющих веществ</p>	<p>Классификация включает 4 уровня загрязненности (1 — допустимый, 2 — умеренный, 3 — высокий, 4 — чрезвычайно высокий)</p>

Примечание. В формуле (1): γ — относительный вес выбранных показателей; w_i — оценка качества воды по i -му показателю ($i=1, 2, \dots, n$), баллы; n — число

показателей; φ_i — показатель, вычисленный по формуле

$$\varphi_i = \begin{cases} (\gamma_i/\gamma_k) (\sqrt{w_i}/2 + (1 - \gamma_i/\gamma_k)) & \text{при } w_i \leq 3; \\ 1 & \text{при } w_i > 3; \end{cases}$$

здесь γ_k — относительный вес колититра, максимальный для всех;

в формуле (2): $q_{\text{мин}}$ — минимальная оценка качества воды из числа входящих в индекс ингредиентов, баллы; q_i — оценка качества воды i -го ингредиента, нормируемого по одному показателю вредности; n — число учтенных ингредиентов;

в формулах (3), (4): $t_{\text{заг}}$ — время, в течение которого средняя концентрация веществ в потоке превышает ПДК или не удовлетворяет условию, изложенному в п. 2.1 «Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами»; $t_{\text{год}}$ — число суток в году;

в формулах (5), (6): $V_{\text{заг}}$ — сток загрязненной воды через заданный створ за год, м^3 ; $V_{\text{год}}$ — годовой сток реки, м^3 ;

в формуле (7): $W_{\text{оз}}$ — средний многолетний объем водоема, м^3 ; $V_{\text{в}}$ — объем стока реки, вытекающей из водоема за заданный интервал времени (год, месяц, сут), $\text{м}^3/\text{год}$;

в формуле (8): $F^{(p, t)}$ — комплексная оценка степени загрязнения водоема в точке (p, t) ; μ_i — коэффициент запаса; c_i — равноопасная концентрация i -го загрязняющего ингредиента; $i = \overline{1, n}$ — набор концентраций равной опасности; c_N — равноопасная концентрация нормирующего вещества; N — номер фиксированного нормирующего вещества;

пам разработки, критериям оценки, объему и характеру имеющейся информации, способу формализации данных.

В настоящее время нет единого, общепринятого метода комплексной оценки загрязненности поверхностных вод. Поэтому из всего имеющегося разнообразия и множества методов комплексной оценки должен применяться тот, который лучше других соответствует поставленным целям и задачам исследований, который лучше других обеспечен необходимой информацией и который дает наиболее адекватную оценку о степени загрязненности воды рассматриваемого участка водного объекта.

7.7. ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Водные ценозы реагируют на поступление в среду обитания загрязняющих веществ множеством реакций, протекающих на организменном, популяционном и биоценогическом уровнях. Каждая из этих реакций может быть основой объективного метода оценки антропогенного воздействия. На основе таких реакций разрабатывают показатели, отражающие состояние биоты и ее реакцию на загрязнение среды. Успешное применение показателей зависит от наших знаний о взаимосвязи их изменений со степенью активности ответной реакции биоты. Решение этого вопроса связано с большими трудностями. Различные характеристики, отражающие состояние жизнедеятельности планктона и бентоса, подвержены значительным колебаниям естественного характера, в результате чего фон, на котором приходится выявлять последствия загрязнения, маскирует реакцию биоты и затрудняет интерпретацию биологических данных.

φ — точка водоема, в которой производится отбор проб; t — момент времени, в который рассматривается загрязнение;

в формуле (9): i, I — порядковый номер и общее количество контролируемых показателей; j, J — порядковый номер и общее количество пунктов контроля; n, N_{ij} — порядковый номер и общее количество измерений i -го показателя в j -м пункте за анализируемый период времени (квартал, год и др.); N_{ij} — общее количество измерений i -го показателя во всех пунктах контроля; γ_{ijn} — кратность превышения ПДК при n -м измерении i -го показателя в j -м пункте контроля;

в формуле (10): l, L — номера групп с одинаковым ЛПВ и число контролируемых групп; N_{lj} — общее число измерений l -й группы во всех пунктах контроля; остальные обозначения те же, что и в формуле (9);

в формуле (11): H_i — повторяемость случаев превышения ПДК по i -му ингредиенту; $N_{\text{ПДК}}$ — число результатов анализа, в которых содержание i -го ингредиента превышает его ПДК; N_i — общее число результатов анализа по i -му ингредиенту;

в формуле (12): K_i — кратность превышения ПДК по i -му ингредиенту; c_i — концентрация i -го ингредиента в воде водного объекта; ПДК $_i$ — предельно допустимая концентрация i -го ингредиента;

в формуле (13): Δf_i — поправка на концентрацию i -го ингредиента; равноценная оценка качества воды по i -му ингредиенту при имеющемся распределении концентраций учитываемых показателей, баллы; w_i — оценка качества воды по i -му ингредиенту, баллы; n — число учитываемых ингредиентов;

в формуле (14): w — комплексная оценка уровня загрязнения воды по данному ЛПВ; n — число показателей, использованных в расчете; δ_i — нормированная по ПДК $_i$ концентрация i -го единичного показателя.

С другой стороны, набор загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты, очень разнообразен, и воздействие их на организмы может вызывать как токсические (повышение смертности, угнетение физиологических процессов, замедление роста и т. д.), так и евтрофирующие (ускорение роста и размножения) эффекты; последние в начальный период воздействия могут быть истолкованы как положительные.

Реагируя на состояние среды обитания, водные организмы, обладающие большим потенциалом сопротивления вредным воздействием, выступают активными агентами детоксикации и самоочищения и являются решающим фактором, формирующим качество воды.

Таким образом, между состоянием водных ценозов и качеством воды существует тесная связь, что и легло в основу создания оценок качества воды по гидробиологическим показателям.

Многообразие биологических процессов и реакций организмов на внешние воздействия породило и многообразие вариантов биологических оценок. В нашей стране и за рубежом используют различные системы оценок, основанные на определении бактериологических показателей качества воды, продукционных характеристик сообществ, выделении индикаторных организмов, использовании комплекса структурных и функциональных оценок состояния биоты. «Это положение выдвигает, — еще в 1975 г. писал Г. Г. Винберг, — в качестве первоочередной задачи разработку унифицированных биологических показателей для оценки состояния водных объектов» [10].

По степени разработанности, унификации, стандартизации и возможности интерпретации результатов гидробиологические методы оценки состояния водных объектов отстают от гидрохимических. Однако в отличие от гидрохимических методов, позволяю-

щих судить преимущественно об интенсивности антропогенного воздействия на водные объекты по концентрациям отдельных загрязняющих веществ, гидробиологические методы дают возможность оценивать ответную реакцию биоты на весь комплекс антропогенного воздействия.

Результаты, полученные этими двумя методами, органически дополняют друг друга. «Целесообразно не противопоставлять оценки среды и биоты, а оперировать с оценками логически соподчиненных характеристик (тем более что однозначного разделения компонент на биотическую и внешнюю части, возможно, не существует)» [40].

Гидробиологические оценки значительно различаются по условиям применимости и используемым показателям, причем число характеристик, предлагаемых в качестве индикаторов состояния водной экосистемы, постоянно возрастает.

Недостаточно разработан вопрос о приоритетности отдельных показателей состояния водных экосистем. Теоретические основы некоторых методов оценки мало доказательны, а порою и сомнительны.

Существуют два основных направления оценки состояния водных экологических систем: биоиндикация и биотестирование. Первое, использующее гидробиологические показатели, дает возможность производить прямую оценку состояния биоты, испытывающей вредное влияние загрязнения среды, в то время как показатели водной токсикологии позволяют подойти к оценке только опосредованно, через эксперименты с отдельными тест-объектами.

7.7.1. Оценка степени загрязненности по показательным организмам

Среди систем биологической индикации качества поверхностных вод видное место принадлежит методам оценки степени загрязненности воды по показательным организмам — так называемому сапробиологическому анализу. Известно, что под влиянием загрязняющих веществ происходят изменения в качественном и количественном составе биоценозов. Причина изменений связана прежде всего с различной чувствительностью гидробионтов к воздействию внешней среды [38]. Одни, более чувствительные виды исчезают, другие, наоборот, получают массовое развитие. Впервые это свойство водных ценозов было использовано для оценки качества воды Кольквитцем и Марссоном, которых называют пионерами системы показательных организмов.

Оценку производят с использованием заранее разработанных систем индикаторных организмов, с помощью которых по присутствию или отсутствию индикаторных видов или групп и их относительному количеству относят участок водного объекта или объект в целом к определенному классу чистоты природных вод.

Над уточнением списков индикаторных организмов работали многие специалисты как в Советском Союзе, так и за рубежом. Последний из разработанных вариантов списков приведен в сборнике «Унифицированные методы исследования качества вод», изданном совещанием руководителей водохозяйственных органов стран — членов СЭВ в 1976 г.

Система Кольквитца — Марссона — наиболее детально разработанная система биологического анализа качества природных вод. Тем не менее многие авторы указывают на ряд присущих ей недостатков. обстоятельный обзор критики системы сделан А. В. Макрушиным [26]. Анализируя пригодность системы для биологического анализа качества природных вод, Макрушин приходит к выводу о необходимости дальнейшего ее совершенствования, чтобы сделать ее более простой и доступной.

Главная трудность практического использования метода индикаторных организмов состоит в недостаточной разработанности таксономии водной фауны и флоры. Сложности возникают и при интерпретации результатов, поскольку нужно принимать во внимание многие условия и особенности биологии видов. Часто массовое развитие какого-либо вида-индикатора связано не столько с наличием загрязняющих веществ, сколько с экологическими особенностями этого вида [1]. Сама система оценки сложна, требует высокой квалификации специалиста и больших затрат времени.

7.7.2. Оценка степени загрязненности по видовому разнообразию

В последнее время при биологическом анализе природных вод большое внимание уделяют использованию индексов видового разнообразия. Теоретическая посылка этих индексов — сформулированное в современной экологии положение об обязательном высоком видовом разнообразии как условии благополучия экосистемы. Начиная с 60-х годов индексы видового разнообразия все чаще используют для оценки устойчивости водных экосистем. Большое преимущество способов оценки по видовому разнообразию заключается в том, что их можно использовать применительно к любым видам загрязняющих веществ [26]. С их помощью возможно проводить анализ структуры сообщества, но при этом надо помнить, что видовое разнообразие изменяется не только в присутствии токсичных веществ, но и с изменением условий минерального питания [40], а также в результате любого изменения среды обитания, которое создает условия для доминирования вида или нескольких видов, наиболее приспособленных к изменившимся условиям.

Ряд советских и зарубежных ученых подвергают сомнению корректность применения индексов разнообразия для целей биологической оценки качества воды [7, 26], поскольку есть еще много неопределенного и условного в теории вопроса. Совершенным

заблуждением, по мнению В. Д. Федорова [39], является тот факт, когда «чисто описательным индексам придается числовое значение, после чего их подвергают статистическому анализу».

7.7.3. Смешанные системы оценок, основанные на показательных значениях организмов и видовом разнообразии

Смешанные системы биологического анализа качества воды объединяют принципы индикаторного значения отдельных таксонов с принципом уменьшения разнообразия организмов в условиях загрязнения воды. Наиболее широкое распространение в нашей стране получила система Вудивисса [11].

Создание надежной системы оценки качества воды с использованием показательного назначения организмов возможно только при условии широких исследований по систематике и экологии индикаторных организмов и их сообществ применительно к разным водным объектам и физико-географическим условиям районов СССР.

Существующие многочисленные системы биологического анализа качества поверхностных вод и способов оценки степени загрязненности, базирующиеся на показательном значении организмов, видовом их разнообразии или сочетании обоих подходов, отражают лишь статическое состояние экосистемы и не учитывают ее функциональных особенностей. Однако оценивать качество воды следует не только по инертной количественной и качественной структуре ценозов-индикаторов, но и по лабильным изменениям в физиологических и биохимических реакциях гидробионтов и росту интенсивности обмена в ценозах [36]. Такая полная информация дает основание для надежной оценки биологической полноценности природных вод.

7.7.3.1. Показатели функционального состояния биоценоза

Состояние экосистемы в каждый момент времени определяется самыми разнообразными процессами, составляющими биотический круговорот вещества и потока энергии. Количественное выражение этих процессов через функциональные характеристики и динамику сообществ открывает единственно возможный путь к прогнозу характера воздействия загрязняющих веществ на водную экосистему.

Изменения, возникающие в экосистеме при воздействии загрязняющих веществ, весьма многообразны, если рассматривать эти изменения с точки зрения внешних эффектов, и довольно однозначны, если подходить к ним с наиболее существенным критерием, каковым является в экосистеме баланс вещества и энергии. Последний определяется по уровню «метаболизма экосистемы»,

обобщенным отражением которого может служить соотношение первичной продукции, или фотосинтеза (Φ) и деструкции (D): $\Phi < D$. Система сбалансирована, если $\Phi = D$, или $\Phi/D = 1$. Если $\Phi/D > 1$, то система развивается в направлении повышения продуктивности. При $\Phi/D < 1$ идет деградация системы, при $\Phi/D = 0$ прекращается ее функционирование.

Весьма существенным показателем уровня метаболизма, по мнению Л. П. Брагинского, может быть отношение $(\Phi - D)/D$, или биоактивность. Однако тот показатель в эколого-токсикологическом аспекте не изучался.

Отношение Дыхания R к биомассе B (R/B), или интенсивность обмена, определяется мерой термодинамической упорядоченности, которая может характеризовать реакцию экосистемы на внешнее воздействие. Чаще используется не отношение R/B , а отношение P/B , которое является выражением прироста продукции на единицу начальной или средней массы. Коэффициент P/B или обратная ему величина B/P — коэффициент оборачиваемости биомассы, по утверждению Т. М. Михеевой [30], — это наиболее трудно определяемые, но и наиболее показательные величины, характеризующие продукционные возможности отдельного вида или целого сообщества.

Отношение продукции биоценоза P к дыханию R на обмен всеми составляющими его животными (P/R) можно рассматривать как показатель изменения количества энергии, рассеиваемой биоценозом. Применительно к изученным сообществам донных животных А. Ф. Алимов с соавторами [1] установили связь между отношением P/R , степенью загрязнения ряда рек и биотическим индексом Будивисса и считают коэффициент P/R надежным показателем степени загрязненности воды.

А. П. Остапеня и Т. М. Михеева [33] рассмотрели возможность использования показателей биоактивности планктона для характеристики качества воды. Вывод авторов: функциональные показатели, отражающие биоактивность планктона на автотрофном и гетеротрофном уровнях, можно использовать при оценке степени загрязненности и процессов самоочищения. В силу большого разнообразия загрязняющих веществ и существенных природных различий между водными экосистемами реакция на воздействие загрязняющих веществ может быть неоднозначной. В одних случаях будет наблюдаться возрастание исследуемых показателей, в других — их уменьшение. Однако во всех случаях будет отмечаться заметное отклонение от нормы, характерной для незагрязненной зоны.

Обладая высокой чувствительностью, функциональные показатели очень быстро реагируют на антропогенные воздействия и являются первым откликом экосистемы, сигнализирующим о ее неблагополучии. За «кажущимся благополучием» экосистемы, о котором можно судить по структурной организации ценоза, часто могут скрываться заметные изменения состояния как организ-

мов отдельных трофических уровней, так и популяции в целом (удельная активность, скорость оборачиваемости биомассы, время удвоения, интенсивность дыхания, коэффициент энергетического обмена и др.).

Однако высокая динамичность этих показателей в результате даже естественных сезонных колебаний численности и функциональной активности отдельных компонентов экосистемы существенно затрудняет интерпретацию результатов. Поэтому включать функциональные показатели в оценку качества воды и благополучия экосистемы возможно лишь при накоплении данных, показывающих их зависимость от различных уровней экологического благополучия водных объектов.

7.7.3.2. Микробиологические показатели качества воды

В ряде современных систем оценки качества природных вод микробиологические показатели представлены очень скупо: в системе СЭВ применяется всего один микробиологический показатель — колититр. Сладечек использует два показателя — колититр и количество гетеротрофов [41]. Классификация водных объектов, предложенная С. М. Драчевым, включает колититр, общее количество микроорганизмов и количество сапрофитов. Это очень чувствительные и тонкие индикаторы загрязнения воды. Особенность заключается в том, что эти показатели характеризуют качество воды только непосредственно в момент взятия пробы и могут дать представление только о санитарном состоянии водного объекта. Характеризовать водный объект как экосистему можно только с использованием функциональных характеристик бактериопланктона. На этом основании В. Н. Жукинский с соавторами [20, 21] включили в экосистемную классификацию поверхностных вод, наряду с общей численностью и биомассой бактерий, функциональные показатели бактериопланктона: продукцию P , траты на дыхание R , ассимилированную пищу A и коэффициент P/B за сезон.

Классификация речных вод на основе микробиологических показателей предложена Ж. П. Амбразене [2]. Она включает показатели загрязненности как органическими веществами, так и аллохтонной микрофлорой. Автором вычислены значения микробиологических показателей, характерные для отдельных классов загрязненности природных вод.

Несмотря на то что микробиологические показатели давно и широко используют для оценки состояния водных объектов, данные о диапазоне значений отдельных показателей, соответствующих определенному качеству воды, крайне разноречивы [37]. Даже для наиболее изученных характеристик, например для общей численности микрофлоры воды, значения значительно отличаются в различных классификациях.

Состав санитарно-бактериологических показателей, используемых при оценке качества воды определен ГОСТами 17.1.3.09-77 и 17.1.5.02-80.

7.7.3.3. Показатели трофности

По мнению Ульмана и Грбачека [43], евтрофирование природных вод следует оценивать физическими, химическими и биологическими критериями. Аналогичный вывод сделан Жукинским с соавторами [20, 21], что нашло отражение в предлагаемой ими унифицированной системе оценки качества воды по гидрохимическим, бактериологическим и гидробиологическим показателям. Система позволяет оценивать качество воды водоемов разной трофности. Введенные в систему структурные гидробиологические показатели (биомасса фитопланктона и нитчатых водорослей), как считают авторы, заключают в себе обширную информацию о трофности водоемов (водотоков), реальной ситуации или потенциальной возможности ухудшения качества воды в результате биологического самозагрязнения.

В табл. 7.10 приведены некоторые показатели и признаки, которые принимают исследователи во внимание при оценке степени трофности водного объекта.

7.8. ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ И САМООЧИЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Процессы самоочищения — совокупность всех природных (гидродинамических, химических, микробиологических и гидробиологических) процессов в загрязненных природных водах, направленных на восстановление первоначальных свойств и состава воды водных объектов (реки, водохранилища, озера и др.) [12]. Сложность и разнообразие процессов естественного самоочищения, их значимость и сущность обуславливаются как многообразием загрязняющих веществ, так и специфическими особенностями водоемов и водотоков, находящихся в различных физико-географических условиях.

Видом загрязнения (химические свойства, концентрация загрязняющих веществ и их сочетание в сточных водах) определяется направление и скорость процесса самоочищения. Поэтому процессы восстановления естественных свойств воды водоема или водотока должны рассматриваться в тесной связи с характером и количеством загрязненных сточных вод. Поступление в реки, озера и водохранилища промышленных, сельскохозяйственных и хозяйственно-бытовых сточных вод вносит существенные изменения в газовый и ионный состав природных вод, режим органических и биогенных веществ, микроэлементов и нарушает «нормальную» жизнедеятельность растительных и животных организмов.

Сточные воды, поступая в водоемы и водотоки, оказывают отрицательное влияние на биоценоз, нарушают естественный круговорот органических веществ, азота, фосфора, кальция и пр. Ко-

Таблица 7.10

Некоторые признаки евтрофирования водного объекта

№ п/п	Признак, показатель	Индикация признака	Источник сведений
1	Изменение видового состава и таксономической структуры фитопланктона	При евтрофировании фитопланктонное сообщество проходит ряд стадий: от чрезвычайно бедного планктона с преобладанием десмидиевых и золотистых водорослей через промежуточную стадию с преобладанием диатомовых и стадии, когда диатомовые сочетаются со значительным обилием динофлагеллят и сине-зеленых водорослей в качестве субдоминантов и, наконец, к высокопродуктивному планктону, где полностью доминируют сине-зеленые водоросли при значительном обилии протокковых. Причина перестройки структуры сообщества может быть связана с явлениями природного характера, поэтому для надежной индикации антропогенного евтрофирования необходим непрерывный ряд наблюдений в течение 4—5 лет	
2	Изменение биомассы фитопланктона	Увеличение средней биомассы фитопланктона. Евтрофированные участки рек и озер характеризуются качественно обедненной флорой, в которой наибольшую биомассу дают 4 распространенных вида. Изменение сезонной динамики биомассы фитопланктона. Отмечается не один, а два и более пика летней биомассы, обусловленные сменой доминантов	
3	Коэффициент $K = \frac{V_{\text{фито}}}{V_{\text{зоо}}}$	Отношение биомасс фито- и зоопланктона увеличивается с повышением трофии	
4	Содержание хлорофилла "а"	Оуэнс выделяет следующие градации содержания хлорофилла "а" в водоемах разной трофии: олиготрофные 0,3—2,5 мг/м ³ ; мезотрофные 1—15 мг/м ³ ; евтрофные 5—140 мг/м ³	
5	Интенсивность фотосинтеза	Градации условные и нуждаются в уточнении для различных физико-географических зон Олиготрофные озера — не выше 0,1 мг/(дм ³ ·сут) кислорода, мезотрофные 0,5—1,0 мг/(дм ³ ·сут) кислорода, евтрофные 1,5 мг/(дм ³ ·сут) кислорода. Градации нуждаются в уточнении	
6	Отношение продукции фотосинтеза к деструкции органического вещества	$\Phi/D < 1$ — олиготрофные, $\Phi/D \approx 1$ — мезотрофные, $\Phi/D = 1$ и выше — евтрофные. Величины Φ и D очень динамичны. Показатель можно использовать только при накоплении большой систематической информации и установлении более четкой зависимости между его значениями и состоянием водной экосистемы	
7	Индекс разнообразия Шеннона	Успешно применен для классификации северных озер по уровню трофии. В основе его использования лежит реакция зоопланктона на	

№ п/п	Признак, показатель	Индикация признака	Источник сведений
		биологическое загрязнение воды. Для евтрофных водоемов характерные значения индекса видового разнообразия зоопланктона порядка 1,4—1,7 бит; для олиготрофных 1,8—2,0 бит и для мезотрофных 1,8—2,0—2,5 бит	

личество и структура поступающих органических веществ обуславливают степень нарушения существующего естественного равновесия в водных объектах.

Одновременно и взаимосвязанно с разбавлением и перемешиванием сточных вод с природной водой идут биохимические и физико-химические процессы превращения веществ в водоеме и водотоке. После смешения и разбавления загрязненных сточных вод с природными водами решающая роль в процессах самоочищения принадлежит биохимическим и физико-химическим процессам. Химические процессы в природных водах тесно связаны с биологическими, и часто трудно сказать, где кончается один процесс и начинается другой. Физико-химические процессы будут доминирующими, когда в воде присутствуют высокотоксичные вещества или создаются неблагоприятные условия для жизнедеятельности животных и растительных организмов, при которых биологические процессы сводятся до минимума.

Превращение органических веществ является причиной непрерывных смещений ионных и фазовых равновесий в природных водах. Процесс превращения органических соединений в природных водах проходит ряд стадий. Нередко промежуточные продукты оказываются более токсичными, чем исходные соединения. При изучении процессов самоочищения нужно знать цепь превращений веществ и кинетику этих превращений, чтобы можно было прогнозировать состав воды во времени. С той целью необходимо:

- выяснить относительную роль процессов (химическое, биохимическое, фотохимическое окисление, сорбция, коагуляция, комплексообразование, образование труднорастворимых соединений и др.), определяющих скорость превращения в воде распространенных загрязняющих веществ;

- изучить влияние главных факторов на скорость превращения отдельных органических и минеральных соединений;

- определить промежуточные продукты превращения загрязняющих веществ;

- исследовать влияние органических и минеральных веществ на изменение состава и свойств природных вод.

В загрязненных водных объектах происходят сложные процессы самоочищения, ведущие к восстановлению ранее существовав-

шего естественного состояния реки, водохранилища, озера и пр. Роль отдельных факторов в самоочищении водных объектов от загрязняющих веществ оценивается исследователями по-разному. Одни из них склонны выделять собственно самоочистительные процессы (главным образом отмирание чуждых водоему и водотоку микроорганизмов, уменьшение концентрации загрязняющих веществ за счет физико-химических и биохимических реакций и т. п.) и чисто физическое разбавление сточных вод путем перемешивания загрязненной жидкости с природной водой. Другие исследователи рассматривают разбавление как один из факторов самоочищения наряду с такими явлениями, как осаждение, сорбция, влияние солнечного света и др.

Разбавление сточных вод водой незагрязненных притоков и подземными водами способствует самоочищению водных объектов. В результате естественного поступления в гидрографическую сеть чистых природных вод происходит разбавление загрязняющих веществ, способствующее протеканию биохимических процессов превращения органических веществ до безвредных продуктов. Результаты исследований последних лет показали также стимулирующее действие перемешивания воды на интенсивность микробиологических процессов.

Можно выделить пять главных направлений в изучении процессов разбавления сточных вод природной водой и самоочищающей способности водных объектов:

- 1) разработка методов расчета разбавления и перемешивания сточных вод в водотоках и водоемах при различных гидрологических и гидродинамических условиях;
- 2) изучение химических процессов превращения загрязняющих веществ в воде и донных отложениях;
- 3) установление роли микроорганизмов в самоочищении водных объектов;
- 4) изучение роли процессов фотосинтеза;
- 5) исследование механизма миграции загрязняющих веществ в подземных водах.

Традиционный путь при изучении самоочищения — суммарный учет скоростей превращения загрязняющих веществ при помощи обобщающих коэффициентов превращения, определяемых натурными исследованиями. Такой подход позволяет быстро находить обобщающие коэффициенты скорости самоочищения изучаемых водных объектов, но не дает возможности проследить механизм превращения загрязняющих веществ и дифференцированно определить роль отдельных процессов, характеризующих в совокупности самоочищающую способность водоема или водотока.

Второй возможный путь изучения закономерностей самоочищения — расчленение причин, определяющих динамику процесса самоочищения, и отдельная количественная характеристика отдельных процессов в лабораторных условиях. Такой подход к изучению самоочищения позволяет раскрыть генетическую сторону протекающих в воде процессов превращения. Однако количествен-

ные характеристики переносить непосредственно на водные объекты затруднительно, так как в природных условиях процессы протекают неаддитивно и имеют скорости, отличающиеся от тех, которые наблюдаются в лабораторных опытах.

Наиболее полные данные могут быть получены при изучении процессов загрязнения и самоочищения непосредственно на водном объекте. Исследование самоочищающей способности целесообразно начинать с водного объекта путем сбора и анализа уже имеющихся материалов и рекогносцировочного обследования его в целях уточнения характеристик водоема или водотока и источников загрязнения. Анализ собранных сведений позволяет целенаправленно проводить лабораторное и натурное моделирование по выяснению роли ряда факторов, определяющих самоочищающую способность водных объектов. При дальнейших исследованиях на водоеме или водотоке результаты моделирования ориентируют на изучение главных факторов самоочищения и помогают учитывать их относительную роль в характерные годы и фазы гидрологического режима.

Полученные в лабораторных условиях константы скорости убыли концентрации после их уточнения на конкретных водных объектах могут быть использованы для прогнозирования содержания органических веществ в загрязненной воде с учетом процессов самоочищения.

Совершенствование методологии лабораторного моделирования в целях отыскания условий, максимально приближающихся к натурным, представляется перспективным в решении комплекса вопросов, связанных с прогнозированием качества загрязненной воды с учетом процессов самоочищения. Особенно большое значение это направление исследований имеет в случае оценки степени влияния на состав и свойства воды новых загрязняющих веществ, которые испытываются как опытные образцы и еще только планируются для массового производства.

Результаты изучения кинетики и механизма превращения в природных водах органических и минеральных веществ позволяют проводить ряд водоохраных мероприятий:

- 1) Согласно рекомендациям, выпуск для нужд народного хозяйства и использования населением в бытовых целях биологически мягких веществ, приносящих наименьший вред водным объектам. Такие рекомендации, разработанные рядом институтов нашей страны относительно производства биологически мягких анионных и неионогенных СПАВ, учтены Госпланом СССР при проектировании и строительстве новых заводов по производству синтетических моющих средств;

- 2) прогнозирование химического состава воды во времени. В настоящее время разрабатываются предложения по прогнозу качества воды рек и водохранилищ с учетом превращения неконсервативных веществ;

- 3) расчеты зоны влияния сточных вод в реках, озерах и водохранилищах. Результаты расчетов, выполненных для малых водо-

токов и озер, дали хорошее совпадение с наблюдаемыми в природных условиях зонами распространения отдельных веществ в водотоках и водоемах;

4) осуществление контроля необходимой степени очистки сточных вод;

5) определение возможной нагрузки на водотоки и водоемы очищенных сточных вод;

6) регулирование выпуска сточных вод в реки в зависимости от их расходов (предельно допустимый сброс);

7) обоснованная разбивка створов (пунктов) наблюдений на водных объектах в зависимости от количества и состава сточных вод с целью получения достоверной гидрохимической информации.

Характер загрязнения и последующие явления в водохранилищах отличаются от таковых на реках. Эти различия определяются спецификой протекания гидродинамических, гидрохимических, гидробиологических и микробиологических процессов в водохранилищах. Главными особенностями водохранилищ являются замедленность водообмена в них и их накапливающая способность как водоемов озерного типа. Малые скорости течения в водохранилищах, процессы образования труднорастворимых соединений, коагуляции, осаждения, сорбции и соосаждения способствуют накоплению загрязняющих веществ на дне водоема. С повышением прозрачности воды интенсивнее идет фотохимическое окисление органических веществ. В то же время накопление загрязняющих веществ в донных отложениях создает опасные очаги вторичного загрязнения воды не только веществами, накопленными на дне, но и продуктами их превращения, которые могут оказаться более токсичными, чем исходные вещества. Так, при деструкции в донных отложениях анионных СПАВ типа алкилбензосульфатов с разветвленной алкильной цепочкой образуются летучие фенолы, диоксибензолы, жирные кислоты, карбонильные соединения, бутиловый, гексиловый, гептиловый, амиловый спирты. При распаде водно-растворимого сульфатного лигнина образуются сероводород, летучие фенолы, диоксибензолы, сахара, спирты, альдегиды, кетоны, летучие и нелетучие гуминовые кислоты.

Степень загрязненности и самоочищающая способность водоемов зависят от путей и характера поступления загрязняющих веществ. Характер распространения и скорость трансформации загрязняющих веществ не одинаковы на различных участках водохранилищ, имеющих свои динамические, морфометрические, метеорологические и биологические особенности. Поэтому балансовые методы прогноза состава воды в целом для всего озера или водохранилища не могут в большинстве случаев удовлетворять запросы отдельных водопотребителей и водопользователей. Необходимо проводить балансовые расчеты для отдельных специфических районов озер и водохранилищ: открытой части водоема, обособленных заливов, речных районов, водохранилищ, устьевых участков и др.

При установлении количественных связей между отдельными внутренними и внешними факторами, определяющими направление и скорость протекающих в водоемах и водотоках процессов, возможен научно обоснованный прогноз физических свойств и химического состава воды с учетом влияния загрязняющих веществ, вносимых сточными водами.

Физико-химические процессы в загрязненных природных водах могут быть описаны количественно на основе закономерностей, установленных в химии водных растворов. Однако природные воды, как чистые, так и загрязненные особенно, характеризуются рядом специфических черт, обусловленных их генезисом и пестротой химического и биологического состава.

Происходящее в загрязненной воде непрерывное образование и разрушение новых ассоциаций сложных по составу растворенных, коллоидных и взвешенных веществ с молекулами растворителя не может быть количественно описано теми параметрами и зависимостями, которые обычно используют в физической химии при характеристике равновесного состояния гомогенных систем и очень разбавленных растворов (константы диссоциации, произведение растворимости, константы нестойкости комплексных соединений, термодинамические характеристики единичных состояний и др.).

При загрязнении и самоочищении будут изменяться физические свойства и химический состав воды в результате действия следующих главных физико-химических процессов:

- окислительно-восстановительного превращения веществ;
- реакций полимеризации конденсации;
- образования коллоидных растворов, процессов сорбции и десорбции, катионного обмена;
- образования труднорастворимых соединений;
- процессов выделения из воды газов и легколетучих соединений;
- образования комплексных соединений.

Химическое и биологическое состояние водных объектов определяется направлением и интенсивностью биохимических, физических и химических процессов.

К оценке самоочищающей способности водоема следует подходить дифференцированно, учитывая как конкретный характер водоема или местные условия отдельных его участков, так и требования к качеству воды, которые предъявляют водопользователи и водопотребители. Характером водного объекта — приемника сточных вод, его гидрологическим режимом во многом определяется разбавление и смешение загрязненных сточных вод с его водой. Незарегулированные реки характеризуются направлением и значительной скоростью течения. Водный сток их неравномерен в течение года и определяется максимальными расходами в половодье и паводок и минимальными — в межень. Малопроточные водоемы (озера, водохранилища и др.) имеют относительно устойчивый уровень воды и незначительные сезонные тече-

ния, обусловленные, в частности, режимом работы водохранилища или ветровыми нагонами.

Концентрации загрязняющих веществ вниз по течению реки или на отдельных участках малопроточных водоемов, направление и скорость процессов самоочищения обуславливаются действием ветра, аэрацией воды, изменением температуры, изгибами и уклонами дна реки или водоема. Процессы самоочищения при этом будут определяться преимущественно либо физическими и химическими факторами (в условиях горного, расчлененного рельефа), либо развитием фито-, зоо- и бактериопланктона (озера, пруды), либо жизнедеятельностью водного населения и физическими и химическими процессами (равнинные реки, хорошо проточные водохранилища).

Если в водоем будет поступать слишком много загрязненных сточных вод, то процесс самоочищения резко замедлится либо прекратится совсем. В летний период, когда условия для жизнедеятельности живых организмов благоприятны, водоем способен переработать большие количества загрязняющих веществ. В зимний период при низкой температуре воды рост и активность микроорганизмов уменьшается, а образовавшийся лед ограничивает проникновение кислорода и света, что тормозит фотосинтез, и процесс самоочищения водных объектов замедляется.

Для практического определения нагрузки сточной воды на водоток или водоем необходимо знать допустимую концентрацию загрязняющего ингредиента в сбрасываемой сточной воде, т. е. такую концентрацию, чтобы с учетом разбавления и смешения содержание загрязняющих веществ в воде пункта водопользования или водопотребления она не превышала концентрацию, установленную требованиями и нормами отдельных водопользователей и водопотребителей к сбрасываемым загрязняющим веществам.

Дифференцированный подход к изучению отдельных типов загрязнения (бактериальное, загрязнение минеральными и органическими веществами, радиоактивное загрязнение) и естественного самоочищения от них природных водотоков и водоемов позволяет устанавливать в каждом конкретном случае преобладающие факторы самоочищения и способствует установлению общих закономерностей направления и скорости этого процесса.

Со сточными водами в природные водные объекты поступают загрязняющие вещества, как консервативные (например, хлориды, сульфаты), так и неконсервативные (например, многие органические вещества). Самоочищение водных объектов от консервативных веществ обуславливается только разбавлением сточной жидкости природной водой, а неконсервативных — как разбавлением, так и процессами превращения веществ (биологические, химические и физические), протекающими в реках, озерах и водохранилищах.

Самоочищающая способность, или степень самоочищения (СС), отдельных участков водных объектов выражается в процентах

убыли концентрации загрязняющего вещества относительно первоначальной концентрации:

$$CC = \frac{c_n - c_k}{c_n} \cdot 100,$$

где c_n и c_k — концентрации вещества соответственно в начальном и конечном створе участка, мг/дм³.

Перерабатывающая способность (ПС) выражается в килограммах переработанного на участке неконсервативного вещества, содержащегося в потоке, проходящего через участок в течение 1 ч и вычисляется по формуле

$$ПС = (P_n - P_k)/\tau,$$

где P_n и P_k — часовая нагрузка соответственно в начальном и конечном створе участка, кг; τ — время протекания воды между створами, ч.

Если процесс самоочищения воды от загрязняющего вещества описывается уравнением реакции первого порядка, то константа скорости K_1 суммарного процесса уменьшения концентрации в воде загрязняющего вещества или показателя загрязнения (сут^{-1}) выражается в виде

$$K_1 = (1/\tau) \ln (c_n/c_k).$$

7.9. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПАДА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Коэффициент распада — это константа скорости уменьшения в воде концентраций загрязняющего вещества [23].

Коэффициенты распада в воде загрязняющих веществ определяются суммой взаимосвязанных процессов, протекающих в водных объектах:

— биохимического превращения в водной толще, во взвешенных веществах, в донных отложениях;

— химического окисления растворенным в воде кислородом, без участия молекулярного кислорода, фотохимического окисления;

— физико-химических процессов — сорбции и соосаждения, коагуляции, образования труднорастворимых соединений, выделения из воды газов и легколетучих веществ, концентрирования в пене и прочих процессов.

Скорость каждого процесса характеризуется своим коэффициентом, зависящим от ряда факторов: специфики и активности микрофлоры, температуры воды, значений рН, интенсивности солнечной радиации, механического и минералогического состава взвешенных веществ и донных отложений и др. (см. табл. 7.11 и работу [22]). Суммарный процесс можно условно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$dc_{\text{общ}}/dt = dc_1/dt + dc_2/dt + \dots + dc_n/dt. \quad (7.2)$$

Если ход каждого процесса описывается уравнением реакции первого порядка, то в интегральной форме суммарный процесс можно представить следующим уравнением:

Таблица 7.11

Коэффициенты скорости превращения (K) органических веществ в природной воде при 20 °С, определенные на моделях водоемов [23]

Вещество	K сут
Биологические мягкие вещества $K \geq 0,30$)	
Формальдегид	1,40
Алкилсульфат (АС) без наполнителя	0,99
Паста АС-1	0,96
Паста АС-2	0,76
Глюкоза	0,72
<i>l</i> -Сорбоза	0,71
Мальтоза	0,63
„Новость“	0,59
Метиловый спирт	0,57
Гептиловый спирт	0,56
Фурфурол	0,55
Этиловый спирт	0,50
Уксусный альдегид	0,49
Амиловый спирт	0,47
Алкилсульфонат на основе динатриевых солей сульфоянтарной кислоты (ДНС)	0,47
„Прогресс“	0,45
Бутиловый спирт	0,45
Паста ДНС-2	0,42
Оксанол Л-7	0,42
Пропиловый спирт	0,41
Фенол	0,38
Синтанол МЦ-10	0,37
Втор-пропиловый спирт	0,37
Оксанол КЩ-9	0,36
Изобутиловый спирт	0,35
Синтанол Вт-7	0,30
Промежуточная группа веществ ($K = 0,30 \dots 0,05$)	
Синтанол:	
ВТ-15В	0,29
ДТ-7	0,27
ВН-7	0,22
ДС-10	0,22

Вещество	$K \text{ сут}^{-1}$
м-Крезол	0,21
м-Этилфенол	0,19
о-Крезол	0,18
Синтанол ВТ-15А	0,18
Паста ДНС-1	0,17
Пирокатехин	0,14
Хлорный сульфонол	0,13
Алкилсульфонат керосиновый	0,12
Сульфонол НП-3	0,12
Гваякол	0,12
Резорцин	0,11
Пирогаллол	0,10
α -Нафтол	0,10
β -Нафтол	0,09
Альфапол-9, обр. 1	0,09
м-Ксиленол	0,08
Диметилалкилбензиламмоний хлорид	0,07
п-Крезол	0,06
Альфапол-9, обр. 2	0,06
Биологически жесткие вещества ($K \leq 0,05$)	
п-Ксиленол	0,05
Карвакрол	0,05
Альфапол-8	0,05
Триметилалкиламмоний хлорид ($C_{17} - C_{20}$)	0,05
Тимол	0,05
Гидрохинон	0,04
Триметилоктадециламмоний хлорид	0,04
Сульфанола: ДС-РАС	0,02
Сульфанола НП-1	0,02
Диметилбензилоктадецилалкиламмоний хлорид	0,02
Дисольван-4411	0,02
Проксанол-186	0,02
Препарат ОП-7	0,007
Препарат ОП-10	0,006
Триметилалкиламмоний хлорид ($C_{10} - C_{16}$)	0,002

$$c_t = c_0 \exp(- (K_1 + K_2 + \dots + K_n)t), \quad (7.3)$$

где K_1, K_2, \dots, K_n — коэффициенты скорости 1-го, 2-го, ..., n -го процессов; c_0 и c_t — концентрация вещества соответственно начальная и через время t .

В условиях водоемов и водотоков протекают процессы, которые описываются не только уравнением реакции первого порядка, но и второго и более высокого порядка. В случае реакции второго порядка коэффициент скорости распада описывается следующим уравнением:

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c_0 - [O_2]_0} \ln \frac{[O_2]_0 C}{[O_2]_t c_0}, \quad (7.4)$$

где $[O_2]_0, [O_2]_t$ — концентрация кислорода соответственно начальная и через время t .

Снижение концентрации в воде многих органических веществ определяется преимущественно процессами биохимического превращения и удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка

$$c_t = c_0 \exp(- kt). \quad (7.5)$$

где k — коэффициент скорости распада загрязняющих веществ в единицу времени.

В простейшем случае для бесприточных участков водотоков при равномерном сбросе сточных вод постоянного состава может быть применена формула, учитывающая разбавление сточных вод природной водой и суммарный процесс превращения консервативного загрязняющего вещества ниже створа полного перемешивания:

$$c = (Q_p C_p + Q_{ст} C_{ст}) / (Q_p + Q_{ст}), \quad (7.6)$$

где Q_p — расход водотока выше места сброса сточных вод; $Q_{ст}$ — расход сточных вод; c_p — концентрация вещества в речной воде выше места сброса сточных вод; $c_{ст}$ — концентрация вещества в сточной воде.

Если в уравнение (7.5) подставим значение c вместо c_0 , то получим математическое выражение для расчета концентрации загрязняющего вещества в воде водотока в любой точке ниже створа полного перемешивания:

$$C_x = \frac{Q_p c_p + Q_{ст} c_{ст}}{Q_p + Q_{ст}} \exp(- kt), \quad (7.7)$$

где c_x — концентрация вещества в расчетном створе x ; t — время пробега воды до расчетного створа.

Формула (7.7) может быть использована для определения допустимой концентрации загрязняющего вещества в сточной воде, при которой не было бы превышено значение ПДК по рассматриваемому ингредиенту:

$$C_{ст} \leq \frac{C_{пдк} Q_p + C_{пдк} Q_{ст} - C_p Q_p \exp(-kt)}{Q_{ст} \exp(-kt)}. \quad (7.8)$$

Для поддержания нормального санитарного состояния водотока нагрузка на него сточных вод должна быть ограничена, т. е. должно соблюдаться условие

$$Q_{ст} \leq [C_p Q_p \exp(-kt) - C_{пдк} Q_p] / [C_{пдк} - C_{ст} \exp(-kt)]. \quad (7.9)$$

При постоянном объеме сбрасываемых в водоток сточных вод нормальное состояние реки будет поддерживаться при условии

$$Q_p \geq [C_{ст} Q_{ст} \exp(-kt) - C_{пдк} Q_{ст}] / [C_{пдк} - C_p \exp(-kt)]. \quad (7.10)$$

Рассмотренные математические зависимости позволяют осуществлять контроль необходимой степени очистки сточных вод, определять возможную нагрузку на водоток очищенных сточных вод, регулировать выпуск сточных вод в реку в зависимости от ее расходов, а также рассчитывать содержание в воде загрязняющих веществ по длине водотока.

7.10. ВЫДЕЛЕНИЕ АНТРОПОГЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ БАЛАНСА ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Одним из наиболее эффективных приемов дифференцированной оценки влияния антропогенных факторов на качество поверхностных вод является метод составления баланса химических веществ участков рек.

Баланс химических веществ рассчитывают за относительно короткий промежуток времени (декаду, месяц) применительно к наиболее жесткому по водности и метеорологическим условиям периоду года.

Баланс химических веществ включает следующие составляющие:

- поступление вещества через верхний створ (G_v) с водой боковых притоков ($G_{б.п_1}, G_{б.п_2}, \dots, G_{б.п_n}$), со сбросами сточных вод ($G_{с.в_1}, G_{с.в_2}, \dots, G_{с.в_n}$), с атмосферными осадками ($G_{ос}$) и др.;
- потери вещества с водой реки через нижний (замыкающий) створ (G_n), при водозаборах из реки ($G_{вз_1}, G_{вз_2}, \dots, G_{вз_n}$);
- изменение количества вещества (приход или расход) за счет процессов руслового регулирования ($G_{р.р}$), подземного водообмена ($G_{п.в}$) и т. д.

Для выявления основных источников загрязнения речной воды баланс химических веществ следует рассматривать дифференцированно, разделив его составляющие на две группы. Первая группа характеризует фактически наблюдаемое изменение качества естественного стока за счет влияния всех процессов, происходящих на исследуемом участке, и учитывает приход и расход веществ с водой в граничных створах, приход вещества с водой боковых притоков, атмосферных осадков, приход или расход веществ за счет руслового регулирования и подземного водообмена:

$$\Delta G_{\text{ест}} = G_{\text{н}} - G_{\text{в}} - (G_{\text{б.п}_1} + G_{\text{б.п}_2} + \dots + G_{\text{б.п}_n}) - (G_{\text{ос}} \pm G_{\text{р.р}} \pm G_{\text{п.в}}),$$

где $\Delta G_{\text{ест}}$ — разность между расходными и приходными составляющими в этой группе.

Вторая группа составляющих баланса химических веществ дает интегральное представление об общем масштабе фактического воздействия водопользователей и водопотребителей на качество воды реки в пределах участка. Отдельные составляющие ее количественно характеризуют индивидуальную роль каждого водопользователя (водопотребителя) в загрязнении воды реки:

$$\Delta G_{\text{антр}} = (G_{\text{с.в}_1} + G_{\text{с.в}_2} + \dots + G_{\text{с.в}_n}) - (G_{\text{вз}_1} + G_{\text{вз}_2} + \dots + G_{\text{вз}_n}),$$

где $\Delta G_{\text{антр}}$ — разность между приходными и расходными элементами в этой группе составляющих; $G_{\text{антр}}$ — величина, характеризующая количество загрязняющих веществ, находящихся в воде контролируемого участка реки.

Величина $\Delta G_{\text{антр}}$ должна быть близка по значению к величине $\Delta G_{\text{ест}}$.

Критерием надежности баланса является условие: абсолютная невязка баланса должна быть равна или меньше предельной погрешности ее определения ($G_{\text{нев}} \leq 2\delta G_{\text{нев}}$). Наиболее важным это условие будет при определении степени значимости неучитываемых в расчете составляющих баланса химических веществ, таких, как изменение количества загрязняющего вещества за счет процессов химической и биохимической трансформации, аккумуляции в донных отложениях, вторичного загрязнения воды и т. д.

Отношение количества загрязняющего вещества, сброшенного конкретным водопотребителем в реку за расчетный период, к общей сумме поступлений загрязняющего вещества в реку на данном участке характеризует относительную долю участия каждого водопотребителя ($S\%$) в загрязнении воды участка реки:

$$S = \frac{G_{\text{св}}}{W} \cdot 100,$$

где $G_{\text{св}}$ — количество загрязняющего вещества, сброшенного в реку за весь расчетный период данным водопотребителем, кг; W — общее количество загрязняющего вещества, поступившего в реку в пределах контролируемого участка за весь расчетный период, кг:

$$W = \sum_{i=1}^n G_{\text{с.в}} + \sum_{i=1}^m G_{\text{вз}} + G_{\text{б.п}} + G_{\text{ос}} + G_{\text{р.р}} + G_{\text{п.в}},$$

где $i=1, \dots, n$ — число сбросов сточных вод,
 $\gamma=1, \dots, m$ — число водозаборов из реки.

ГЛАВА 8

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Прогноз — вероятностное суждение о состоянии объекта (процесса или явления) в определенный момент времени в будущем и альтернативных путях достижения результатов. Прогнозирование — процесс, направленный на разработку прогнозов изменения состояния объекта (процесса или явления) на основе анализа тенденций его развития с целью активного воздействия на ход предстоящего изменения.

По заблаговременности в соответствии с темпами развития прогнозируемых явлений и народнохозяйственным планированием научно-технические прогнозы подразделяются на оперативные — до 3 месяцев, краткосрочные — до 1 года, среднесрочные — на 1—5 лет, долгосрочные — на 5—20 лет, сверхдолгосрочные — более чем на 20 лет.

Ниже подробно рассмотрены методы составления оперативных и долгосрочных прогнозов химического состава поверхностных вод, получивших в практике народного хозяйства наибольшее распространение.

8.1. ОПЕРАТИВНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

8.1.1. Общие положения

Оперативное прогнозирование изменений химического состава поверхностных вод отличается небольшой заблаговременностью составления прогнозов (сутки, несколько суток, месяц, сезон) и предназначено для выявления и прогноза неблагоприятного состояния качества воды при изменении гидрометеорологических условий и при аварийных сбросах сточных вод.

Прогнозы составляют для конкретных створов рек, расположенных ниже наиболее опасных источников загрязнения либо группы таких источников. На малых и средних реках к таким створам в первую очередь относят створ гарантированного в течение года практически полного смешения речных и сточных вод и ближайший створ водопользования, расположенный на участке существенного влияния сточных вод на качество речной воды, на

больших реках — ближайший створ водопользования ниже сброса сточных вод.

В перечень веществ, по которым составляется прогноз уровня загрязненности воды, обязательно включают:

а) вещество (или вещества), которое в контрольном створе реки ниже выпуска сточных вод более и чаще других превышает или в случае аварийных условий может превысить ПДК;

б) вещество (или вещества), которое в создавшихся условиях трансформации сбрасываемых загрязняющих веществ обуславливает существенное загрязнение на участке определенной длины;

в) растворенный в воде кислород и БПК_{полн}*.

При выделении вещества, обуславливающего длину загрязненного участка реки, используют результаты систематических наблюдений за распределением загрязняющих веществ по длине реки или результаты специально проводимых рекогносцировочных исследований.

По контролируемой территории для оперативного прогнозирования уровня загрязненности речной воды сточными водами необходимо иметь следующие материалы:

а) карты или карты-схемы речной сети;

б) перечень и точное местоположение на карте-схеме створов гидрологических постов; створов, где проводятся систематические гидрохимические наблюдения, и створов, где водопотребление или водопользование зависит от качества воды;

в) сведения о средних скоростях перемещения водных масс между пунктами гидрологических наблюдений и пунктами водопользования в зависимости от гидрометеорологической обстановки.

8.1.2. Обработка гидрохимической информации с целью получения необходимых для оперативного прогнозирования расчетных зависимостей

Для прогнозирования учитывают и используют три способа моделирования:

1) составление и применение уравнений баланса вещества, когда за основу берут гарантированные значения отдельных параметров и эмпирических коэффициентов;

2) поиски и применение прямых и косвенных статистических связей концентраций загрязняющих веществ с теми из гидрометеорологических параметров, по которым составляются или могут составляться прогнозы с заблаговременностью несколько суток, месяц, сезон;

3) комбинированное применение первых двух способов моделирования.

* БПК_{полн} систематически контролируют и прогнозируют в тех случаях, когда это необходимо для прогностических расчетов содержания растворенного кислорода.

8.1.2.1. Использование уравнений баланса вещества

Уравнение баланса вещества применяют для прогнозов возможного неблагоприятного изменения химического состава воды водотоков с заданной заблаговременностью: а) в случае ввода в действие новых мощных выпусков неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод; б) при явной угрозе аварийного сброса сточных вод; в) при состоявшемся аварийном сбросе сточных вод.

Прогнозы содержания загрязняющих веществ в речной воде в максимально загрязненной струе заданного створа x дают по формулам: при $c_{нз} = 0$

$$c_{x \text{ макс}} = c_{\phi} \varepsilon_{\phi} + \sum_{i=1}^i (c_{ст i} \varepsilon_{ст i} - c_{\phi} \varepsilon_{\phi}) \psi_i + \sum_{j=1}^j (c_{ст j} \varepsilon_{ст j} - c_{\phi} \varepsilon_{\phi}) \psi_j; \quad (8.1)$$

при $c_{нз} = c_{\phi}$

$$c_{x \text{ макс}} = c_{\phi} + \sum_{i=1}^i (c_{ст i} - c_{\phi}) \varepsilon_{ст i} \psi_i + \sum_{j=1}^j (c_{ст j} - c_{\phi}) \varepsilon_{ст j} \psi_j; \quad (8.2)$$

при $c_{нз} < c_{\phi}$

$$c_{x \text{ макс}} = c_{\phi} \varepsilon_{\phi} + c_{нз} (1 - \varepsilon_{\phi}) + \sum_{i=1}^i [(c_{ст i} - c_{нз}) \varepsilon_{ст i} - (c_{\phi} - c_{нз}) \varepsilon_{\phi}] \psi_i + \sum_{j=1}^j [(c_{ст j} - c_{нз}) \varepsilon_{ст j} - (c_{\phi} - c_{нз}) \varepsilon_{\phi}] \psi_j; \quad (8.3)$$

при $c_{нз} > c_{\phi}$

$$c_{x \text{ макс}} = c_{\phi} + \sum_{i=1}^i [c_{нз} - c_{\phi} + (c_{ст i} - c_{нз}) \varepsilon_{ст i}] \psi_i + \sum_{j=1}^j [c_{нз} - c_{\phi} + (c_{ст j} - c_{нз}) \varepsilon_{ст j}] \psi_j; \quad (8.4)$$

Здесь (8.1)–(8.4) $c_{нз}$ — уровень концентрации загрязняющего вещества, до которого реально может происходить убыль содержания вещества в воде реки на рассматриваемом участке, мг/дм³; $c_{x \text{ макс}}$ — концентрация загрязняющего вещества в максимально загрязненной струе створа x , мг/дм³; c_{ϕ} — концентрация вещества в фоновом створе реки, мг/дм³; $c_{ст}$ — концентрация вещества в сточной воде, мг/дм³; $\varepsilon_{ст}$ — безразмерный коэффициент, учитывающий неконсервативность вещества, сбрасываемого со сточной водой; ε_{ϕ} — безразмерный коэффициент, учитывающий неконсервативность того же вещества, используемый при повышенной концентрации вещества в фоновом створе; ψ — безразмерный коэффициент, учитывающий разбавление сточных вод. Величины с индексом i характеризуют i -й выпуск (или загрязненный приток), вода которого поступает в середину реки или с того ее берега, с которого осуществляется наибольшая нагрузка реки рассматриваемым загрязняющим веществом. Параметры с индексом j характеризуют j -й выпуск (или приток), вода которого поступа-

ет с того берега реки, с которого осуществляется меньшая нагрузка реки рассматриваемым загрязняющим веществом.

Числовые значения $c_{нз}$ получают на основании результатов лабораторных или натуральных наблюдений за самоочищением воды на рассматриваемом участке реки. За значение $c_{нз}$ можно также принимать статистически обеспеченную нижнюю доверительную границу средних концентраций вещества в рассматриваемый период, рассчитанную по результатам гидрохимических наблюдений на незагрязненном или слабозагрязненном участке реки ниже заданного для прогноза створа x . На слабоизученных участках реки гарантированные верхние пределы концентрации $c_{нз}$ могут быть назначены экспертным путем.

Коэффициенты $\epsilon_{ст}$, $\epsilon_{ф}$ вычисляются по формулам¹:

$$\epsilon_{ст} = \exp(-K_{ст} \tau_{ст}); \quad (8.5)$$

$$\epsilon_{ф} = \exp(-K_{ф} \tau_{ф}), \quad (8.6)$$

где $K_{ст}$ — суммарный коэффициент скорости самоочищения загрязняющего вещества, сбрасываемого со сточной водой (без учета разбавления вещества), сут⁻¹; $K_{ф}$ — суммарный коэффициент скорости самоочищения того же вещества, обнаруживаемого в фоновом створе, сут⁻¹, для незагрязненных речных вод принимают $K_{ф} = 0$; $\tau_{ст}$ — время добегания загрязненной речной воды от створа реки, где производится выпуск сточных вод, до контрольного створа, сут; $\tau_{ф}$ — время добегания речной воды от фонового створа до контрольного створа, сут.

Время добегания τ (сут) между створами наблюдения определяют по формуле

$$\tau = l / (v_{ср} \cdot 86400), \quad (8.7)$$

где l — расстояние по фарватеру реки между створами наблюдений, м; $v_{ср}$ — средняя скорость течения воды на участке реки между створами наблюдений, м/с.

В связи с тем что уравнения баланса рекомендуется использовать для малоизученных явлений (аварийные и новые сбросы сточных вод), главное внимание при прогностических расчетах уделяют процессам разбавления.

Введение в расчет гарантированных коэффициентов ϵ разрешается только на основании результатов моделирования прогнозируемых ситуаций в натуральных или лабораторных условиях с учетом возможных значений температуры, гидродинамических условий и кратностей разбавления сточных вод².

¹ При использовании автоматизированных систем гидрохимических наблюдений для комплексного изучения процессов самоочищения речных вод возможны и другие способы математического описания процессов, обуславливающих изменение коэффициента ϵ .

² Наиболее перспективно в этом плане натурное моделирование с использованием микрокосмов, располагаемых непосредственно в водном объекте с сохранением структуры донных отложений, типичной водной растительности, воспроизведением соответствующих гидродинамических условий.

Коэффициенты ψ_i и ψ_j , характеризующие меру разбавления сточных вод в долях единицы, определяют по следующим формулам¹:

$$\text{при } L_{xi} < x_{ni} = \frac{B^2 v}{D_y} \left[k_p - 0,18 \left(\frac{l_{0i}}{B} \right)^2 \right] \quad (8.8)$$

$$\psi_i = 2 \left[\Phi \left(\frac{l_{0i}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) - \Phi \left(\frac{2B - l_{0i}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) + \Phi \left(\frac{2B + l_{0i}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) \right]; \quad (8.9)$$

при $L_{xi} \geq x_{ni}$

$$\psi_i = q_i / (Q + q_i); \quad (8.10)$$

при

$$x_{nj} = \frac{B^2 v}{D_y} \left[k_p - 0,18 \left(\frac{l_{0j}}{B} \right)^2 \right] > L_{xj} \geq x_{kj} = \frac{B^2 v}{17,64 D_y} \quad (8.11)$$

$$\psi_j = 2 \left[\Phi \left(\frac{B + l_{0j}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct j}}} \right) - \Phi \left(\frac{B - l_{0j}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct j}}} \right) \right] - \Phi \left(\frac{3B - l_{0j}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct j}}} \right) + \Phi \left(\frac{3B + l_{0j}}{\sqrt{2D_y \tau_{ct j}}} \right); \quad (8.12)$$

при $L_{xj} \geq x_{nj}$

$$\psi_j = q_j / (Q + q_j); \quad (8.13)$$

при $L_{xj} < x_{kj}$

$$\psi_j = 0. \quad (8.14)$$

Если сброс сточных вод осуществляется в середину реки, то при

$$L_{xi} < x'_{ni} = \frac{B^2 v}{4D_y} \left[k_p - 0,18 \left(\frac{l_{0i}}{B} \right)^2 \right] \quad (8.15)$$

$$\psi = 2 \left[\Phi \left(\frac{l_{0i}}{2\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) - \Phi \left(\frac{2B - l_{0i}}{2\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) + \Phi \left(\frac{2B + l_{0i}}{2\sqrt{2D_y \tau_{ct i}}} \right) \right] \quad (8.16)$$

В формулах (8.8)–(8.16) использованы следующие обозначения: L_{xi} , L_{xj} — соответственно расстояние по фарватеру реки от i -го и j -го выпусков сточных вод или притока до заданного створа x , м; B , v — соответственно средняя на рассматриваемом участке ширина (м) и скорость (м/с) речного потока при заданных гидрологических условиях; l_{0i} , l_{0j} — начальная ширина загрязненной струи в речном потоке соответственно в створе i -го и j -го сброса (впадения) сточных вод или притока, м; k_p — безразмерный коэффициент, числовые значения которого зависят от степени смешения речных и сточных вод, принимаемой достаточной для практических расчетов; при 85%-ном смешении (для практических расчетов эту степень смешения можно считать достаточной) в ситуации с береговым выпуском сточных вод $k_p = 0,25$, в случае сброса в середину реки $k_p = 0,062$; Q — заданный расход воды ре-

¹ С теоретическими основами данного метода расчета разбавления сточных вод можно ознакомиться в работе [33].

ки, м³/с; q_i, q_j — соответственно расход воды i -го и j -го притока или сброса сточных вод, м³/с; $\Phi(x) = (1/\sqrt{2\pi}) \int_0^x \exp(-t^2/2) dt$ — интеграл вероятности, определяемый по табл. 1 прил. к главе 8.

Коэффициент поперечной дисперсии D_y определяют по формуле [20]

$$D_y = gHvK_{\text{общ}j}(MC), \quad (8.17)$$

где v, H — соответственно средняя скорость течения и глубина речного потока на рассматриваемом участке; C — ускорение свободного падения, равное 9,81 м/с²; S — коэффициент Шези, м^{0,5}/с; M — коэффициент, зависящий от C : при $10 < C < 60$ $M = 0,7C + 6$, при $C \geq 60$ $M = 48 = \text{const}$; $K_{\text{общ}}$ — поправочный множитель, который для извилистых участков водотоков позволяет учитывать поперечную циркуляцию в потоке и его кинематическую неоднородность [20] (для сравнительно прямых русел рек можно принимать $K_{\text{общ}} = 1$).

Коэффициент $K_{\text{общ}}$ приближенно можно вычислить по уравнению

$$\lg K_{\text{общ}} = 0,25 \gamma H(1 + 0,54w) + 0,589w - 0,356, \quad (8.18)$$

где

$$w = 1 + \frac{0,0042H}{R_{\text{изл}}} MC \sqrt{MC}; \quad (8.19)$$

$$\gamma H = (H_{\text{макс}} - H)/H; \quad (8.20)$$

$R_{\text{изл}}$ — радиус кривизны русла, взятый как среднее значение для участка реки, расположенного ниже рассматриваемого места выпуска сточных вод и включающего 1—2 излучины, м; $H_{\text{макс}}$ — максимальная из средних по створам глубина на рассматриваемом участке реки, м.

Характеристики l_{0i} и l_{0j} определяют по формулам:

$$l_{0i} = q_i/(vH), \quad (8.21)$$

$$l_{0j} = q_j/(vH), \quad (8.22)$$

Коэффициент C — по формуле

$$C = v_{\text{ср}}/\sqrt{H_{\text{ср}}i}, \quad (8.23)$$

где i — гидравлический уклон.

При расчете разбавления сточных вод в реках для зимних условий в выражение для коэффициента D_y подставляют приведенные значения коэффициентов Шези, учитывающие влияние ледяного покрова [24].

Приведенные значения коэффициента Шези $C_{\text{зим}}$ можно определить по формуле

$$C_{\text{зим}} = \frac{1}{n_{\text{зим}}} (R_{\text{зим}})^y, \quad (8.24)$$

где $n_{\text{зим}}$ — приведенный коэффициент шероховатости русла реки;

$R_{\text{зим}}$ — приведенный гидравлический радиус; y — показатель, являющийся функцией коэффициента шероховатости и гидравлического радиуса.

Приведенный коэффициент шероховатости $n_{\text{зим}}$ вычисляют по формуле

$$n_{\text{зим}} = n_{\text{ш}} [1 + (n_{\text{л}}/n_{\text{ш}})^{1,5}]^{0,67}, \quad (8.25)$$

где $n_{\text{ш}}$ — коэффициент шероховатости (см. табл. 2 прил. к главе 8); $n_{\text{л}}$ — коэффициент шероховатости нижней поверхности льда (см. табл. 3 прил. к главе 8).

Приведенный гидравлический радиус $R_{\text{зим}}$ определяют по формуле

$$R_{\text{зим}} = \Omega / (x_{\text{р}} + x_{\text{л}}), \quad (8.26)$$

где $x_{\text{р}}$ — смоченный периметр русла реки, м; $x_{\text{л}}$ — смоченный периметр нижней поверхности льда, м; Ω — площадь живого сечения, м².

Поскольку практически для рек $x_{\text{л}} = x_{\text{р}} = B$ (где B — ширина реки), то для зимы можно принять, что

$$R_{\text{зим}} = 0,5 H_{\text{ср}}. \quad (8.27)$$

Показатель степени y можно рассчитать по формулам:

$$y = 1,5 \sqrt{n_{\text{зим}}} \text{ для } R_{\text{зим}} < 1 \text{ м}; \quad (8.28)$$

$$y = 1,3 \sqrt{n_{\text{зим}}} \text{ для } R_{\text{зим}} \geq 1 \text{ м}. \quad (8.29)$$

Расчет содержания растворенного в воде кислорода в створе практически полного смещения речных и сточных вод (контрольный створ) проводят по формуле, аналогичной формулам (8.1) — (8.4):

$$c_{x O_2} = c_{\text{т}} - D_{\text{ф}} - \sum_{i=1}^i (D_{\text{ст}i} - D_{\text{ф}}) \psi_i - \sum_{j=1}^j (D_{\text{ст}j} - D_{\text{ф}}) \psi_j, \quad (8.30)$$

где $c_{x O_2}$ — концентрация кислорода в заданном створе x , мг/дм³; $c_{\text{т}}$ — теоретическая растворимость кислорода при заданной температуре речной воды, определяемая по табл. 4 прил. к главе 8, мг/дм³; $D_{\text{ф}}$ — дефицит кислорода, который может возникнуть в речной воде за время ее пробега от фонового до заданного створа x при рассматриваемых условиях прогнозирования, мг/дм³; $D_{\text{ст}}$ — дефицит кислорода, который может возникнуть в сточной воде за время ее пробега от места сброса до заданного створа x , мг/дм³.

Параметр D можно определить по формулам:

а) для периода, когда река не покрыта льдом, при $L_{\text{ф}} > \text{ПДК}$

$$D_{\text{ф}} = \frac{K_{1\text{ф}} L_{\text{ф}}}{K_2 - K_{1\text{ф}}} [\exp(-K_{1\text{ф}} \tau_{\text{ф}}) - \exp(-K_2 \tau_{\text{ф}})] + (c_{\text{т}} - c_{\text{ф}O_2}) \exp(-K_2 \tau_{\text{ф}}); \quad (8.31)$$

при $L_{\text{ф}} < \text{ПДК}$, $c_{\text{ф}O_2} < c_{\text{т}}$

$$D_{\text{ф}} = (c_{\text{т}} - c_{\text{ф}O_2}) \exp(-K_2 \tau_{\text{ф}}); \quad (8.32)$$

при $L_{\phi} < \text{ПДК}$, $c_{\phi O_2} \geq c_T$

$$D_{\phi} = 0; \quad (8.33)$$

б) для периода, когда река покрыта льдом,
при $L_{\phi} > \text{ПДК}$

$$D_{\phi} = [L_{\phi} - L_{\phi} \exp(-K_{1\phi} \tau_{\phi})] + (c_T - c_{\phi O_2}); \quad (8.34)$$

при $L_{\phi} < \text{ПДК}$

$$D_{\phi} = c_T - c_{\phi O_2}. \quad (8.35)$$

Параметр $D_{ст}$ можно вычислить по формулам:
для периода, когда река не покрыта льдом,

$$D_{ст} = \frac{K_{1ст} L_{ст}}{K_2 - K_{1ст}} [\exp(-K_{1ст} \tau_{ст}) - \exp(-K_2 \tau_{ст})] + (c_T - c_{ст O_2}) \exp(-K_2 \tau_{ст}), \quad (8.36)$$

для периода, когда река покрыта льдом,

$$D_{ст}^* = [L_{ст} - L_{ст} \exp(-K_{1ст} \tau_{ст})] + (c_T - c_{ст O_2}). \quad (8.37)$$

В формулах (8.31)–(8.37) использованы следующие обозначения: L_{ϕ} и $L_{ст}$ — БПК_{полн} соответственно в фоновом створе реки и в сточной воде, молекулярный кислород, мг/дм³; $K_{1, \phi}$ — коэффициент скорости потребления кислорода в речной воде (в фоновом створе), сут⁻¹ (по табл. 7 прил. к главе 8); $K_{1ст}$ — коэффициент скорости потребления кислорода в сточной воде, сут⁻¹ (по табл. 7 прил. к главе 8); K_2 — коэффициент реэрации, определяемый по табл. 5 прил. к главе 8, сут⁻¹, $c_{\phi O_2}$ — концентрация растворенно-

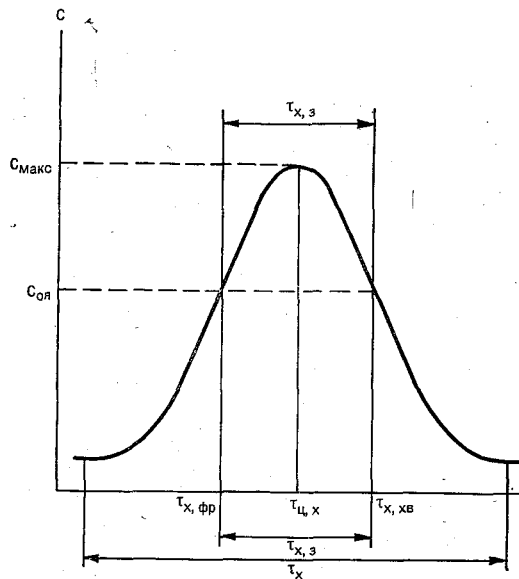


Рис. 8.1. Общий вид волны концентрации загрязняющего вещества в зоне загрязненных водных масс.

го кислорода в фоновом створе реки, мг/дм³; $c_{стO_2}$ — концентрация растворенного кислорода в сточной воде, мг/дм³.

Прогноз перемещения по водотоку опасно загрязненных водных масс, образовавшихся в результате аварийного сброса сточных вод, имеет ряд особенностей. К основным прогнозируемым характеристикам здесь относят (рис. 8.1): время, через которое центр зоны загрязненных водных масс достигнет заданного створа реки ($\tau_{цх}$); максимальные концентрации основных загрязняющих веществ в заданном створе реки при прохождении через него опасно загрязненных водных масс; время, через которое фронт и хвостовая часть опасно загрязненных водных масс достигнут заданного створа реки ($\tau_{х фр}$, $\tau_{х хв}$).

Для составления оперативных прогнозов необходимо наличие заранее согласованных со всеми местными заинтересованными организациями уровней концентрации загрязняющих веществ ($c_{оп}$), расцениваемых как опасное явление.

Значение $\tau_{цх}$ рассчитывают по формуле

$$\tau_{цх} = \frac{\tau_0}{2} \frac{2L_1}{v_{н1} + v_{к1}} + \frac{2L_2}{v_{н2} + v_{к2}} + \dots + \frac{2L_n}{v_{нn} + v_{кn}}, \quad (8.38)$$

где τ_0 — период времени, в течение которого происходил аварийный сброс сточных вод, с; L_1, L_2, \dots, L_n — длина участков рек между местом аварийного сброса сточных вод и заданным для прогнозистического расчета створом, резко отличающихся по своим морфометрическим характеристикам, м; $v_{нn}, v_{кn}$ — средние по сечению реки скорости течения воды соответственно в начале и конце n -го участка, м/с.

Для учета возможных погрешностей гидрологических измерений и прогнозов средних скоростей течения речной воды в результате прогноза параметра $\tau_{цх}$ вводят погрешность $\pm 10\%$.

Способы расчета максимальных концентраций загрязняющих веществ $c_{макс}$ в перемещающейся зоне загрязненных водных масс зависят от условий аварийного сброса сточных вод.

Ориентировочные значения $c_{макс}$ в заданном створе x рассчитывают по формуле

$$c_{макс x} = c_{ст} \varepsilon_{ст} \psi \theta, \quad (8.39)$$

В случае высокого содержания загрязняющих веществ выше места сброса сточных вод (в фоновом створе) — по формуле

$$c_{макс x} = c_{ф} + (c_{ст} \varepsilon_{ст} - c_{ф}) \psi \theta, \quad (8.39a)$$

где ψ — безразмерный коэффициент, определяемый в соответствии с условиями сброса сточных вод по формулам (8.9), (8.10), (8.16); θ — безразмерный коэффициент, учитывающий влияние продольной дисперсии на уменьшение максимальной концентрации веществ в зоне загрязненных масс речной воды.

Для расчета коэффициента $\varepsilon_{ст}$ можно использовать ориентировочные значения коэффициентов скорости самоочищения речной

воды K от загрязняющих веществ, приведенные в табл. 7 прил. к главе 8; для других веществ можно использовать коэффициенты, полученные в лабораторных условиях; при отсутствии данных принимают $K=0$.

Способы расчета параметра θ зависят от условий аварийного сброса сточных вод. Вид выпуска загрязняющего вещества при аварийном сбросе обычно можно свести к одной из эпюр, показанных на рис. 8.2.

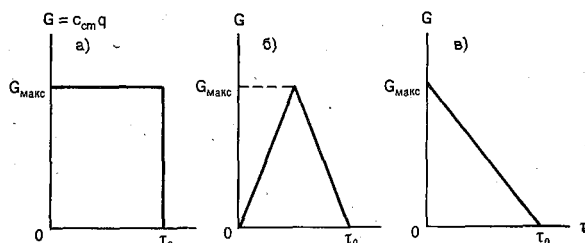


Рис. 8.2. Виды эпюр выпуска загрязняющего вещества при аварийном сбросе сточных вод.
а — прямоугольник; б — равнобедренный треугольник; в — прямоугольный треугольник.

Параметр θ принимают равным единицы в следующих случаях:
— когда при выпуске загрязняющих веществ по эпюре в виде прямоугольника, равнобедренного треугольника или по неизвестной эпюре имеет место хотя бы одно из следующих условий:

$$\tau_0 \geq L_x / v_*; \quad (8.40)$$

$$L_x / v_* \leq \tau_n = v_*^2 \tau_0^2 / (100 D_x^*); \quad (8.41)$$

— когда при выпуске загрязняющих веществ по эпюре в виде прямоугольного треугольника имеет место условие

$$\frac{\sqrt{D_x^* L_x / v_*}}{v_* \tau_0} \leq 0,05. \quad (8.42)$$

В формулах (8.40) — (8.42) использованы следующие обозначения: D_x^* — средневзвешенное (по выделенным для прогноза участкам рек) значение коэффициента продольной дисперсии, определяемое по формуле

$$D_x^* = (D_{x1} L_1 + D_{x2} L_2 + \dots + D_{xn} L_n) / L_x; \quad (8.43)$$

$L_x = L_1 + L_2 + \dots + L_n$ — суммарная протяженность выделенных речных участков от места сброса сточных вод до заданного створа, м; v_* — средневзвешенная скорость течения воды на участке реки длиной L_x , определяемая по формуле

$$v_* = \frac{L_x}{\tau_{цx} - 0,5 \tau_0}; \quad (8.44)$$

$D_{x1}, D_{x2}, \dots, D_{xn}$ — средние значения коэффициентов продольной дисперсии соответственно для 1-го, 2-го, ..., n -го выделенного участка реки (об определении значений D_x см. на с. 282).

Если условия (8.40) — (8.41) не соблюдены, то параметр θ определяют по формуле

$$\theta = \pi / (1 + k_1 Z'), \quad (8.45)$$

где $\pi = 3,14$; Z' — коэффициент, определяемый по формуле

$$Z' = \frac{10,02 \sqrt{D_x^* \tau_{цx}}}{v_* \tau_0}; \quad (8.46)$$

k_1 — безразмерный коэффициент, определяемый при $Z' < 3,14$ по уравнению

$$k_1 = 0,701 \exp(1,086/Z'); \quad (8.47)$$

при $Z' \geq 3,14$ $k_1 = 1$.

Если не соблюдено условие (8.42), то параметр θ вычисляют по формуле

$$\theta = \pi / (1 + k_2 Z''), \quad (8.48)$$

где Z'' — коэффициент, определяемый по формуле

$$Z'' = \frac{10,02 \sqrt{D_x^* \tau_{mx}}}{v_* \tau_0}; \quad (8.49)$$

k_2 — безразмерный коэффициент, вычисляемый по уравнению

$$\lg k_2 = 0,485 - 0,57 \lg Z''. \quad (8.50)$$

Параметр τ_{mx} , используемый в выражении (8.49), рассчитывают по формуле

$$\tau_{mx} = \tau_{цx} - \tau_0 / k_3, \quad (8.51)$$

где k_3 — безразмерный коэффициент, определяемый по графику на рис. 8.3.

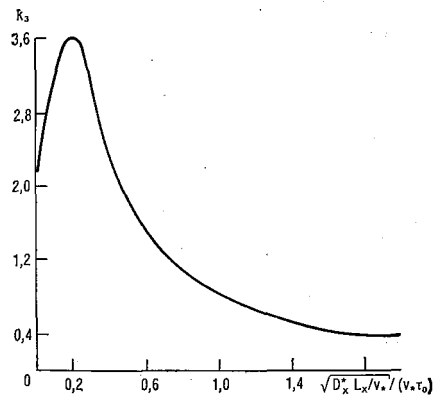


Рис. 8.3. Связь $k_3 = f(\sqrt{D_x^* L_x / v_*} / (v_* \tau_0))$.

В тех случаях, когда опасное загрязнение речной воды обнаружено непосредственно на водном объекте с помощью автоматических станций контроля качества воды или путем обычного отбора и анализа проб воды в момент прохождения загрязненных масс воды, прогностические расчеты дальнейшего перемещения водных масс производят по формуле (8.39). При этом за $c_{ст}$ принимают максимальную концентрацию вещества, обнаруженную при прохождении загрязненных водных масс за период времени t_0 , когда в реке наблюдались повышенные концентрации загрязняющего вещества. Чтобы получить перечисленные параметры, по измеренным концентрациям загрязняющего вещества и расходу речной воды составляют график в системе координат, как показано на рис. 8.2. Расчет параметра θ проводят по формулам (8.45), (8.48) в соответствии с полученной эпюрой прохождения загрязненных водных масс реки через створ наблюдения.

В формулах (8.41), (8.46), (8.49) используется коэффициент продольной дисперсии D_x , который может существенно влиять на результаты расчета основных параметров зоны загрязненных водных масс. Точное определение коэффициента D_x вызывает большие затруднения, так как требует специальных обследований участков рек с применением естественных или искусственных трассеров. При ориентировочных расчетах по эмпирическим формулам необходимо учитывать, что завышение значений D_x ведет к занижению прогностических данных о максимальных концентрациях загрязняющих веществ в заданных створах рек. Занижение же значения D_x может привести к прогнозу неоправданно коротких сроков опасной ситуации в этих створах.

В практике инженерных расчетов для малых и средних нешироких (≤ 50 м) рек¹ чаще всего используют формулу (8.52), предложенную в работе [17]:

$$D_x = 16,0 H_{cp} u_{cp} (v_{cp}/u_{cp})^{1,25}. \quad (8.52)$$

Для средних и больших рек применяют формулу Тейлора [36]

$$D_x = 20,2 H_{cp} u_{cp}. \quad (8.52a)$$

Однако, как показал анализ опубликованных результатов зарубежных исследований процессов продольной дисперсии, а также результатов отечественных натурных исследований, проведенных статистически более точно для естественных и искусственных водотоков рассматриваемый процесс отражает зависимость².

$$D_x/(H_{cp} u_{cp}) = 2138 (v_{cp}/u_{cp})^{-1,63}. \quad (8.53)$$

Для расчетов D_x формулу (8.53) можно записать в виде

$$D_x = 2138 H_{cp} u_{cp} (v_{cp}/u_{cp})^{-1,63}. \quad (8.53a)$$

¹ Классификация рек в соответствии с ГОСТом 17.1.1.02—77 [10] дана в табл. 6 прил. к главе 8.

² Упомянутый анализ проведен сотрудниками ГХИ А. В. Быстрым и О. А. Клименко.

В формулах (8.52) — (8.53 а) $H_{\text{ср}}$ — средняя глубина на выделенном по морфометрическим характеристикам участке реки, определяемая по формуле аналогичной формуле (8.55), м; $u_{\text{ср}}$ — средняя на выделенном участке реки динамическая скорость, определяемая по формуле

$$u_{\text{ср}} = \frac{v_{\text{ср}} \sqrt{g}}{C_{\text{ср}}}, \quad (8.54)$$

где g — ускорение свободного падения, равное $9,8 \text{ м/с}^2$; $H_{\text{ср}}$ — средняя на выделенном участке глубина реки, м; $C_{\text{ср}}$ — среднее для этого участка значение коэффициента Шези, $\text{м}^{0,5}/\text{с}$.

Средние значения гидрометрических параметров на выделенном участке реки определяют по формуле вида

$$x_{\text{ср}} = (x_{\text{н}} + x_{\text{к}})/2, \quad (8.55)$$

где $x_{\text{н}}$, $x_{\text{к}}$ — значение параметра соответственно в начале и конце рассматриваемого участка реки.

Для конкретных створов коэффициент Шези при наличии измеренных уклонов вычисляют по формуле (8.23). Если данные о гидравлических уклонах отсутствуют, можно использовать формулу Н. И. Павловского [24]

$$C = (1/n_{\text{ш}}) R^m, \quad (8.56)$$

где R — гидравлический радиус потока (м), определяемый по формуле

$$R = w/s \quad (8.57)$$

(w — площадь поперечного сечения русла, м^2 ; s — смоченный периметр русла, м); в упрощенных расчетах обычно принимают для летних условий $R \approx H_{\text{ср}}$, для зимних $R \approx 0,5H_{\text{ср}}$; $n_{\text{ш}}$ — коэффициент шероховатости ложа реки, определяемый по табл. 2 и 3 прил. к главе 8; m — коэффициент, определяемый по формуле

$$m = 2,5 \sqrt{n_{\text{ш}}} - 0,13 - 0,75 \sqrt{R} (\sqrt{n_{\text{ш}}} - 0,1). \quad (8.58)$$

Прогностические расчеты $c_{\text{макс}}$ и других основных величин, характеризующих зону опасно загрязненных водных масс, проводят до тех пор, пока в очередном створе водопользования (водопотребления) значение $c_{\text{макс}}$ не окажется меньше $c_{\text{оя}}$.

Для прогноза времени, через которое фронт ($\tau_{\text{хфр}}$) и хвостовая часть ($\tau_{\text{ххв}}$) зоны опасно загрязненных водных масс достигнет заданного створа, используют следующие формулы:

а) при сбросе загрязняющих веществ по эпюре в виде прямоугольника или при невыясненной эпюре сброса¹: при $\tau_{\text{пх}} \leq \tau_{\text{п}}$

$$\tau_{\text{хфр}} = \tau_{\text{пх}} - 0,5 \tau_0 \left(1 + Z' - \frac{2c_{\text{оя}} Z'}{c_{\text{макс х}}} \right), \quad (8.59)$$

¹ При эпюре в виде равнобедренного треугольника расчет следует проводить по формулам (8.61), (8.62), взяв вместо Z' значение $0,5Z'$.

$$\tau_{x \text{ хв}} = \tau_{ц x} + 0,5 \tau_0 \left(1 + Z' - \frac{2c_{\text{ОЯ}} Z'}{c_{\text{макс } x}} \right); \quad (8.60)$$

при $\tau_{ц x} > \tau_n$

$$\tau_{x \text{ фр}} = \tau_{ц x} - 0,5 \tau_0 (1 + Z') \frac{c_{\text{макс } x} - c_{\text{ОЯ}}}{c_{\text{макс } x}}, \quad (8.61)$$

$$\tau_{x \text{ хв}} = \tau_{ц x} + 0,5 \tau_0 (1 + Z') \frac{c_{\text{макс } x} - c_{\text{ОЯ}}}{c_{\text{макс } x}}; \quad (8.62)$$

б) при сбросе загрязняющих веществ по эпюре в виде прямоугольного треугольника

$$\tau_{x \text{ ф}} = \tau_{m x} - \frac{\tau_0 k_4 (c_{\text{макс } x} - c_{\text{ОЯ}}) (1 + 0,5 Z'')}{c_{\text{макс } x} (k_4 + 1)}; \quad (8.63)$$

$$\tau_{x \text{ в}} = \tau_{m x} + \frac{\tau_0 (c_{\text{макс } x} - c_{\text{ОЯ}}) (1 + 0,5 Z'')}{c_{\text{макс } x} (k_4 + 1)}; \quad (8.64)$$

где k_4 — безразмерный коэффициент, определяемый по формуле

$$k_4 = Z'' / (1,063 + 0,568 Z''). \quad (8.65)$$

Если аварийный сброс сточных вод происходит длительное время, в частности если $\tau_0 \geq L_x / v_{\text{ср}}$, то значение $\tau_{x \text{ фр}}$ можно рассчитать по формуле

$$\tau_{x \text{ фр}} = \frac{1}{v_*} \left(L_x - 5,01 \sqrt{D_x \frac{L_x}{v_*}} \frac{c_{\text{макс } x} - 2c_{\text{ОЯ}}}{c_{\text{макс } x}} \right). \quad (8.66)$$

Конкретные сроки начала и окончания ожидаемого прохождения опасно загрязненных водных масс реки через заданный створ находят путем сложения времени начала аварийного сброса сточных вод с соответствующим цели расчета значением $\tau_{x \text{ фр}}$ или $\tau_{x \text{ хв}}$. При этом для надежности расчета значение $\tau_{x \text{ фр}}$ берут с учетом погрешности -10% , а $\tau_{x \text{ хв}}$ — $+10\%$.

В рассмотренных выше методах расчета не учитывается наличие «мертвых» пространств на реках и рукавах, воздействие которых на характер распространения загрязненных водных масс может привести к повторным, но менее высоким пикам концентраций загрязняющих веществ. В связи с этим решение об окончании опасной ситуации на водном объекте принимают весьма осторожно, с учетом результатов контроля качества речной воды после прохождения основной части опасно загрязненных водных масс.

Информацию, необходимую для составления оперативных прогнозов по уравнениям баланса, получают следующим образом.

За расход речной воды берут минимальный расход по данным гидрологических прогнозов с месячной заблаговременностью. Если в прогностических расчетах необходимо учесть приточность, то за расход воды притока берут среднее из наблюдавшихся за многолетие в этом месяце минимальных расходов.

Фоновые концентрации загрязняющих веществ $c_{\text{ф}}$ и значения показателей загрязнения выбирают по данным статистических или

рекогносцировочных наблюдений. При наличии результатов систематических наблюдений за фоновую берут концентрацию вещества 50 %-ной обеспеченности. При длинных рядах наблюдений концентрацию указанной обеспеченности находят по данным о концентрации в тот месяц, для которого дается прогноз, при коротких рядах — по всем имеющимся результатам наблюдений за предыдущий год.

Параметры, характеризующие степень перемешивания речных и сточных вод (ψ_i, ψ_j), определяют расчетным путем по осредненным гидрометрическим данным, которые соответствовали расходу речной воды, примерно равному ожидаемому по прогнозу.

Коэффициенты, учитывающие неконсервативность вещества, и диапазон концентраций, в котором эти коэффициенты применимы, определяют расчетным путем по результатам лабораторного или натурного моделирования. Если экспериментальные данные о диапазоне действия указанных коэффициентов отсутствуют, то ориентировочные расчеты убыли концентрации загрязняющих веществ с использованием этих коэффициентов можно проводить только до уровня ПДК ($c_{нв} = c_{пдк}$).

В случае аварийного сброса сточных вод оперативно собирают необходимую для прогнозирования информацию, включающую:

— время начала и продолжительность аварийного сброса сточных вод;

— характер выпуска сточных вод (неизвестный, с максимальной скоростью поступления загрязняющих веществ в водный объект в начале, середине или в течение всего периода аварийного сброса);

— расходы или общий объем сброшенных (сбрасываемых) сточных вод;

— перечень основных загрязняющих веществ в сточных водах и их примерные концентрации;

— основные гидрометеорологические данные на период опасной ситуации на водном объекте.

К основным гидрометеорологическим данным для водотоков относятся:

1) расходы воды водотоков выше места аварийного сброса сточных вод, м³/с;

2) расходы воды водотоков в тех створах гидрологических постов, где можно ожидать перемещение опасно загрязненных водных масс, м³/с;

3) средние скорости течения воды в створе водотока выше места аварийного сброса сточных вод, м/с;

4) средние скорости течения воды в створах постов, указанных в п. 2, м/с;

5) средняя ширина и глубина речного потока на участках, выделяемых по морфометрическим характеристикам, или в створах постов на этих участках, м.

8.1.2.2. Использование методов статистики

Обработка исходной гидрохимической информации методами математической статистики позволяет прогнозировать содержание загрязняющих веществ в речной воде с указанием возможной погрешности расчета.

Статистические связи между концентрацией загрязняющих веществ и прогнозируемыми гидрометеорологическими параметрами применяют для оперативного прогноза уровня загрязненности речной воды во всех случаях, когда имеются достаточно длинные ряды систематических наблюдений за загрязненностью водного объекта и за режимом сброса загрязняющих веществ на рассматриваемом участке реки.

Недостатком статистического способа описания происходящих явлений обычно является невозможность использования найденных зависимостей для составления прогнозов на ранее не изученных участках водного объекта.

На загрязняемом сточными водами участке реки используют зависимости типа $c_{xk} = f(Q)$; в случае больших независимых от расхода реки колебаниях концентрации загрязняющего вещества в фоновом створе — зависимости типа $c_{xk} - c_{\phi} = f(Q)$; при значительных изменениях режима сброса сточных вод — типа $c_{xk} = f(Q, G)$ или $c_{xk} - c_{\phi} = f(Q, G)$, где c_{xk} — концентрация вещества в воде реки в k -й точке наблюдений створа x , мг/дм³; $G = c_{\text{ст}}q$ — скорость поступления вещества в водоток со сточными водами, г/с.

Для неконсервативных веществ кроме перечисленных факторов при поиске корреляционных зависимостей учитывают и изменчивость температуры водной среды.

В качестве аналогичных простейших моделей, описывающих закономерности изменения концентрации в речной воде растворенного кислорода, можно использовать следующие типы связей¹:

а) для периода, когда река не покрыта льдом,

$$D_{xk} = f(Q) \text{ или } D_{xk} = f(Q, G);$$

б) для периода ледостава

$$D_{xk} = f(Q), \text{ или } D_{xk} = f(Q, H_{\text{л}}), \text{ или } D_{xk} = f(Q, H_{\text{л}}, G),$$

где $H_{\text{л}}$ — средняя толщина льда в рассматриваемом створе реки, м; $G = L_{\text{ст}}q$ — скорость поступления органических веществ со сточными водами (по БПК_{полн}).

Искомую концентрацию кислорода в рассматриваемом створе реки определяют по формуле

$$c_{xO_2} = c_{\text{т}} - D_{xk}, \quad (8.67)$$

¹ Предполагается, что определение растворенного кислорода (отбор проб воды) проводится в то время суток, когда его концентрация примерно равна средней суточной.

где c_T — теоретическая растворимость кислорода при заданной (или ожидаемой по прогнозу) температуре речной воды, мг/дм³.

Оценку качества найденной корреляционной связи в отношении возможности использования ее для оперативного прогнозирования загрязненности речной воды проводят по критериям, приведенным в табл. 8.1. В критерий $S_{с.в}/\sigma_0$ входят следующие пара-

Таблица 8.1

Критерии уровня загрязненности речных вод

Число членов ряда n	Коэффициент корреляции r	$\frac{S_{с.в}}{\sigma_0}$	Качество связи
≤ 15	$\geq 0,91$	$\leq 0,40$	Хорошая
$15 < n < 25$	$0,90 - 0,70$	$0,41 - 0,70$	Удовлетворительная
	$\geq 0,89$	$\leq 0,45$	Хорошая
≥ 25	$0,88 - 0,66$	$0,46 - 0,75$	Удовлетворительная
	$\geq 0,87$	$\leq 0,50$	Хорошая
	$0,86 - 0,60$	$0,51 - 0,80$	Удовлетворительная

метры: σ_0 — среднее квадратическое отклонение концентрации загрязняющего вещества, рассчитанное по результатам многолетних наблюдений в створе реки, для которого устанавливалась корреляционная зависимость:

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\sum_1^i (c_i - \bar{c}_i)^2}{n - 1}}, \quad (8.68)$$

где c_i — концентрация i -го вещества или показателя загрязнения; \bar{c}_i — средняя арифметическая концентрация этого вещества или показателя загрязнения; $S_{с.в}$ — средняя квадратическая погрешность проверочных расчетов (прогнозов) концентрации вещества или показателя загрязнения по найденному уравнению регрессии:

$$S_{с.в} = \sigma_0 \sqrt{1 - r^2}, \quad (8.69)$$

где r — коэффициент корреляции.

Для подсчета σ_0 берут результаты наблюдений только за те годы, когда определение рассматриваемого вещества проводилось одним и тем же методом химического анализа, а режим поступления загрязняющих веществ на вышерасположенный участок реки в годовом цикле существенно не изменялся.

Если между коррелируемыми признаками связь нелинейна, то параметр $S_{с.в}$ определяют по формуле

$$S_{с.в} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (c_i - c_{pi})^2}{n - m}}; \quad (8.70)$$

где c_{pi} — концентрация вещества или показатель загрязнения, полученный путем прогностического расчета по тем гидрометеорологическим данным, при которых было зафиксировано значение c_i ; m — число степеней свободы, численно равное количеству постоянных в уравнении связи, а при графическом построении кривой — количеству постоянных такого математического уравнения, которому близка по виду кривая связи; при использовании формулы (8.70) для определения вероятной погрешности прогностических расчетов по уравнениям баланса вещества число m принимают равным числу использованных для расчета независимых переменных.

Необходимую информацию для составления оперативных прогнозов уровня загрязненности речной воды по установленным и удовлетворяющим критериям табл. 8.1 зависимостям получают следующим образом.

Толщину льда, расход и температуру речной воды с месячной заблаговременностью прогнозируют в системе Госкомгидромета СССР.

Если для расчета необходимо знать фоновые концентрации загрязняющего вещества, то их рассчитывают по ранее установленным связям типа $c_{\phi} = f(Q)$ или $c_{\phi} = f(Q, T)$, где Q — расход воды, T — температура воды. При отсутствии таких связей берут средние арифметические концентрации по многолетним данным за тот месяц, для которого составляется прогноз.

Среднюю квадратическую погрешность расчетов (прогнозов) концентраций загрязняющих веществ по найденным уравнениям регрессии определяют по формуле (8.69). В особо ответственных случаях указанную погрешность вычисляют с доверительной вероятностью $P = 95\%$ по формуле

$$S_{c_{\phi}}^{95\%} = S_{c_{\phi}} \cdot t_{Pf}, \quad (8.71)$$

где t_{Pf} — критерий Стьюдента, определяемый по табл. 8 прил. к главе 8.

Если для составления прогноза используют связи типа $c_{xk} - c_{\phi} = f(Q)$, то среднюю квадратическую погрешность проверочных расчетов (прогнозов) (S_{c_x}) находят по формуле

$$S_{c_x} = \sqrt{S_{c_{\phi}}^2 + \sigma_{c_{\phi}}^2}. \quad (8.72)$$

Параметр $\sigma_{c_{\phi}}$ определяют по формуле (8.68) по тем данным, которые использовались для определения средней арифметической концентрации вещества в фоновом створе реки \bar{c}_{ϕ} .

Конечный результат оперативного прогнозирования, полученный с помощью корреляционных зависимостей, представляют в виде конкретных значений концентраций загрязняющих веществ с указанием погрешности их определения и кратности превышения ими ПДК. За вероятную (предсказываемую) погрешность прогноза концентрации загрязняющего вещества принимают среднюю квадратическую погрешность проверочных расчетов (прогнозов).

Если по статистическим критериям корреляционные зависимости между концентрацией загрязняющего вещества и гидрометеорологическими характеристиками не достоверны, то используют такие косвенные статистические связи, которые позволяют определить вероятность появления высоких уровней загрязненности речной воды при наступлении неблагоприятных гидрометеорологических условий. Этот способ обработки заключается в определении сезонов года и отдельных интервалов расходов и температуры речной воды, в которые наиболее велико число случаев существенного превышения средней многолетней концентрации загрязняющего вещества, а также число случаев превышения концентраций 10 и 100 ПДК.

К недостатку этого способа можно отнести то, что при обработке собранного материала приходится исходить из предположения, что год от года режим поступления загрязняющих веществ в реку существенно не изменяется.

Существенно превысившими среднюю многолетнюю концентрацию загрязняющего вещества можно считать все концентрации более

$$\bar{c} + 2S_{\bar{c}}, \quad (8.73)$$

где \bar{c} — средняя многолетняя концентрация вещества в рассматриваемом створе реки, мг/дм³;

$$S_{\bar{c}} = \sigma_0 / \sqrt{n}; \quad (8.74)$$

n — число данных, взятых для определения \bar{c} ; σ_0 — среднее квадратическое отклонение, определяемое по формуле (8.68), мг/дм³.

Если $\bar{c} + 2S_{\bar{c}} < \text{ПДК}$, то увеличение уровня загрязненности речной воды считают существенным при концентрациях, превышающих ПДК.

При использовании косвенных статистических связей погрешность прогностических расчетов не определяют.

Поскольку расчеты проводят по нескольким вариантам, в качестве конечного результата прогноза берут тот результат, который характеризует наиболее неблагоприятную из ожидаемых ситуаций. Результат прогноза выражают в виде вероятности (в процентах) превышения определенных уровней концентрации загрязняющего вещества.

8.1.2.3. Комбинированный способ обработки гидрохимической информации

В основе комбинированного способа обработки гидрохимической информации лежит использование уравнений баланса вещества, отдельные параметры которых определяют по результатам систематических наблюдений на конкретных водных объектах с привлечением математической статистики. Комбинированный способ обработки можно применять для оперативного прогнози-

вания загрязненности речной воды в любом створе реки на участке существенного влияния рассматриваемых сточных вод.

Помимо выбора расчетного уравнения баланса, главное внимание в данном способе обработки уделяют определению в естественных условиях суммарных коэффициентов скорости самоочищения загрязняющих веществ K и установлению зависимостей этих коэффициентов от расхода и температуры речной воды типа $K=f(Q)$, $K=f(t)$ или $K=f(Q, t)$.

Если самоочищение речной воды изучалось на практически бесприточном участке реки, где сточные воды и воды притоков практически полностью смешивались с речной водой, то расчет коэффициента K , обозначаемого в данном случае через $K_{см}$, проводят по формуле

$$K_{см} = (2,3/\tau) \lg (c_n/c_x), \quad (8.75)$$

где τ — время добегаания водных масс между створами наблюдений, сут; c_n — средняя концентрация вещества в начальном створе наблюдений, мг/дм³; c_x — средняя концентрация вещества в створе x , замыкающем рассматриваемый участок реки, мг/дм³.

В том случае, когда в систему гидрохимических наблюдений были включены и наблюдения за сточными водами, в зависимости от содержания загрязняющего вещества в фоновом створе возможны следующие варианты расчета:

а) если по данным гидрохимической съемки фоновая концентрация загрязняющего вещества практически равна нулю ($c_{ф} \approx 0$), то

$$K_{ст} = \frac{2,3}{\tau_{ст}} \lg \frac{c_{ст}}{h_{ст\ xk} c_{xk}}, \quad (8.76)$$

где $K_{ст}$ — коэффициент скорости самоочищения сточных вод;

б) если фоновая концентрация загрязняющего вещества не равна нулю и по длине реки фактически не изменяется, то

$$K_{ст} = \frac{2,3}{\tau_{ст}} \lg \frac{c_{ст} - c_{ф}}{h_{ст\ xk} (c_{xk} - c_{ф})}; \quad (8.77)$$

в) если фоновая концентрация загрязняющего вещества не равна нулю и по длине рассматриваемого речного участка претерпевает существенные изменения, то

$$K_{ст} = \frac{2,3}{\tau_{ст}} \lg \frac{c_{ст} - c_{нз} - (c_{ф} - c_{нз}) \varepsilon_{ф}}{h_{ст\ xk} [c_{xk} - c_{нз} - (c_{ф} - c_{нз}) \varepsilon_{ф}]}. \quad (8.78)$$

Если исследуемый участок реки характеризуется существенной приточностью и рассматриваемое вещество в воде реки до сброса сточных вод и в воде притоков содержится в концентрациях, позволяющих считать его достаточно консервативным в течение периода перемещения водных масс в пределах исследуемого речного участка, то для определения коэффициента K можно использовать следующие формулы:

а) для участка реки с одним притоком

$$K_{ст} = \frac{2,3}{\tau_{ст}} \lg \left[\frac{c_{ст} - c_{ф}}{h_{xk}(c_{xk} - c_{ф}) + c_{ф} - c_{пр}} \frac{h_{xk}}{h_{ст xk}} \right]; \quad (8.79)$$

б) для участка реки с несколькими притоками

$$K_{ст} = \frac{2,3}{\tau_{ст}} \lg \frac{c_{ст} - c_{ф}}{h_{ст xk} c_{xk} - c_{ф} - \sum_{i=1}^i \frac{c_{пр i} - c_{ф}}{h_{i xk}}}. \quad (8.80)$$

В формулах (8.76)—(8.80) использованы следующие обозначения: c_{xk} — концентрация загрязняющего вещества в речной воде на k -й вертикали рассматриваемого створа x , мг/дм³; $c_{пр}$ — концентрация вещества в воде притока, мг/дм³; $c_{пр i}$ — концентрация вещества в воде i -го притока, мг/дм³; $\tau_{ст}$ — время добегающих масс воды от створа выпуска сточных вод до створа x , сут; $h_{ст xk}$ — кратность разбавления сточных вод на k -й вертикали створа x ; h_{xk} — кратность разбавления воды притока на k -й вертикали створа x ; h_{ixk} — кратность разбавления воды i -го притока на k -й вертикали створа x ; остальные обозначения аналогичны обозначениям в формулах (8.1), (8.5), (8.6).

Кратность разбавления сточных вод (или воды притока) определяют по данным результатов наблюдений за относительно консервативным веществом, выбранным в качестве трассера и присутствующим только данному сбросу сточных вод (или притоку). Наличие такого трассера допускается только в фоновом створе изучаемого речного участка. Расчет проводят по формуле

$$h_{xk} = 1/\psi_{xk} = (c_{и} - c_{ф})/(c_{xk} - c_{ф}), \quad (8.81)$$

где $c_{и}$ — исходное содержание вещества в рассматриваемом источнике его поступления (сточные воды, приток) в принятых для этого вещества единицах измерения; h_{xk} — кратность разбавления вещества в реке на k -й вертикали створа x ; ψ_{xk} — коэффициент разбавления ψ на k -й вертикали створа x .

Если вещество, взятое в качестве индикатора смещения речных сточных вод, отсутствует в фоновом створе или если в сточные воды специально добавляются трассеры, то параметр h_{xk} определяют по формуле

$$h_{xk} = 1/\psi_{xk} = c_{и}/c_{xk}. \quad (8.82)$$

Процессы превращения загрязняющих веществ в речной воде очень многообразны, сложны и взаимосвязаны, поэтому описание этих процессов посредством уравнения реакции первого порядка следует рассматривать как весьма приближенный метод.

Учитывая это, выделяют два основных случая:

1) когда суммарные коэффициенты скорости самоочищения воды от загрязняющего вещества, полученные для отдельных

последовательно расположенных створов, практически равны, т. е.

$$K_{ст1} = K_{ст2} = K_{ст3}; \quad (8.83)$$

2) когда все или часть значений суммарных коэффициентов скорости самоочищения, полученных для отдельных дополнительных створов, существенно различаются¹.

В первом случае результаты обработки указывают на то, что процессы превращения рассматриваемого загрязняющего вещества независимо от местоположения створа наблюдения хорошо описываются уравнением реакции первого порядка. Поэтому при прогностических расчетах для любого из створов реки применяют один и тот же коэффициент $K_{ст}$. Во втором случае результаты обработки показывают, что процессы превращения рассматриваемого загрязняющего вещества по длине реки более сложны, чем в первом случае, поэтому при расчетах для каждого створа реки применяют соответствующее только этому створу значение $K_{ст}^2$.

В тех случаях, когда расчет ведут для нескольких последовательно расположенных участков реки, на каждом из которых имеется свой источник загрязнения, коэффициент $K_{см}$, полученный для загрязняющего вещества на предыдущем участке реки, служит величиной $K_{ф}$ для этого вещества на последующем участке. Если значения $K_{см}$, полученные для различных дополнительных створов предыдущего участка, существенно различаются, то для определения $K_{ф}$ либо используют установленные зависимости параметра $K_{см}$ от времени добегания загрязненных масс воды (т. е. зависимости типа $K_{см} = f(\tau)$, либо из всех имеющихся значений $K_{см}$ и $K_{ст}$ берут K с обеспеченностью 95 %.

На больших реках основное внимание уделяют процессам смешения и разбавления сточных вод. Чтобы параметры $h_{хк}$ или $\psi_{хк}$ можно было использовать в оперативных прогностических расчетах, заблаговременно устанавливают статистические зависимости типа $\psi_{хк} = f(Q)$ для каждой важной при оценке качества воды вертикали в каждом створе ниже места выпуска сточных вод.

Оценку целесообразности применения для оперативных прогнозов вышерассмотренных уравнений баланса вещества проводят путем проверочных прогностических расчетов по имеющимся гидрохимическим и гидрологическим материалам. Качество расчетных уравнений оценивают по табл. 8.1. При этом параметр $S_{св}$ определяют по формуле (8.70).

За вероятную (предсказываемую) погрешность результатов прогностических расчетов по уравнениям баланса вещества принимают значение параметра $S_{св}$. В особо ответственных случаях

¹ В связи со вторичными процессами загрязнения речной воды в отдельных случаях коэффициенты $K_{ст}$ (а также $K_{см}$) могут иметь отрицательные значения (например, для фенолов, ионов аммония и др.).

² При проведении прогностических расчетов для створов реки, не совпадающих со створами наблюдений, выбирают наименьшие из значений $K_{ст}$, полученных для близлежащих (предыдущего и последующего) створов наблюдений.

вероятную погрешность дают с доверительной вероятностью 95 %, т. е. принимают равной $\pm S_{с.в} t_{Pf}$).

Информацию, необходимую для составления оперативных прогнозов по формулам комбинированного способа описания процессов загрязнения речной воды, получают следующим образом:

1) гидрологические данные, сведения о сточных водах и фоновых концентрациях загрязняющих веществ в речной воде — аналогично тому, как указано для статистических методов расчета;

2) суммарные коэффициенты скорости самоочищения загрязняющих веществ — по ранее установленным связям типа $K=f(Q)$, $K=f(T)$ или $K=f(Q, T)$. При отсутствии таких связей рассчитывают средние арифметические значения соответствующих коэффициентов по многолетним данным за тот месяц, для которого составляется прогноз. Если систематические наблюдения за самоочищением речной воды проводились не более 1—2 лет, то расчет средних коэффициентов проводят на основе всех имеющихся результатов наблюдений. Перед определением указанных средних коэффициентов каждое значение K приводят к одним и тем же ожидаемым по прогнозу температурным условиям по формуле

$$K'' = K' 2^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (8.84)$$

где K'' — коэффициент при ожидаемой по прогнозу температуре T_2 ; K' — коэффициент, полученный при температуре T_1 .

Диапазон концентраций загрязняющих веществ, для которого имеет смысл использовать коэффициенты ϵ , выбирают на основании анализа результатов натуральных наблюдений за самоочищением воды от загрязняющих веществ по длине реки.

8.1.3. Оценка и анализ оправдываемости оперативных прогнозов загрязненности речной воды

Завершающим этапом работы над прогнозами является оценка и анализ их оправдываемости, необходимые для того, чтобы оценить методику оперативного прогнозирования, выявить и устранить причины высоких погрешностей прогнозов, а также разработать рабочую гипотезу усовершенствования методики прогнозов.

Оценке и анализу подлежат прогнозы, которые были составлены с использованием моделей статистического и комбинированного способов описания процессов загрязнения речной воды.

Для каждого оперативного прогноза дается:

1) общая оценка оправдываемости прогноза концентраций загрязняющих веществ и показателей уровня загрязненности речной воды;

2) оценка оправдываемости выбранного метода прогноза без учета погрешности прогноза гидрометеорологических данных.

В первом случае фактически полученный результат наблюдений на водном объекте сравнивают непосредственно с результатом прогноза, во втором — с заново рассчитанным по принятой

методике прогнозирования результатом, но уже с учетом действительно имевших место гидрометеорологических характеристик. В обоих случаях прогноз считают неоправдавшимся, если фактическая погрешность превышает вероятную (предсказанную) погрешность прогноза, взятую при $P=95\%$, т. е. превышает произведение $S_{с.в}t_{Pf}$.

Оправдавшиеся прогнозы подразделяют на хорошие, когда фактическая погрешность равна или меньше $S_{с.в}$, и удовлетворительные, когда фактическая погрешность больше $S_{с.в}$, но равна или меньше $S_{с.в}t_{Pf}$.

В случае составления прогнозов распространения загрязненных водных масс, образовавшихся при аварийном сбросе сточных вод, оценке оправдываемости подлежат прогнозы сроков появления концентраций загрязняющих веществ, больших или равных $C_{Oя}$ в заданных створах водного объекта. Прогноз считают неоправдавшимся, если по данным наблюдений за аварийной ситуацией опасные концентрации загрязняющих веществ в заданном створе наблюдались в сроки вне интервала времени, указанного в прогнозе.

В конце года или другого календарного периода подсчитывают оправдываемость совокупности выпущенных за этот период прогнозов по формуле

$$\eta = \frac{n_{пр}}{N_{пр}} \cdot 100, \quad (8.85)$$

где η — оправдываемость прогнозов за рассмотренный период, %; $n_{пр}$ — число оправдавшихся прогнозов; $N_{пр}$ — общее число прогнозов.

За анализируемый период времени проводят также оценку качества применяемого метода прогноза по критериям, приведенным в табл. 8.1. При этом параметр $S_{с.в}$ определяют по формуле (8.70). Если применяемый метод не удовлетворяет указанным критериям, то проводят анализ возможных причин появления высоких погрешностей и корректируют или заменяют применяемый метод прогнозов.

С целью выявления причин появления высоких погрешностей прогноза проводится анализ зависимости абсолютной или относительной (в процентах) погрешности прогноза от взятых для прогноза расходов и температуры речной воды; от расстояния между местом выпуска сточных вод и створом, для которого составлялись прогнозы; от взятых за исходные уровни концентраций сбрасываемых загрязняющих веществ и т. п.

Относительную погрешность прогноза S_m (%) определяют по формуле

$$S_m = \frac{c_p - c_n}{c_n} \cdot 100, \quad (8.86)$$

где c_n — фактически полученный результат; c_p — результат прогноза.

По результатам анализа указанных зависимостей можно более обоснованно установить границы применимости выбранных методов прогноза и составить рабочую гипотезу о возможности и способах устранения высоких погрешностей при составлении оперативных прогнозов загрязненности речной воды.

8.2. ДОЛГОСРОЧНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

Долгосрочное прогнозирование изменения химического состава поверхностных вод в связи с развитием народного хозяйства — это сложный, комплексный процесс, включающий в себя большое число отдельных прогнозов и структурно состоящий из следующих основных этапов:

1) анализ современного состояния качества поверхностных вод; 2) прогноз или установление расчетного расхода воды (для рек) или объема (для озер и водохранилищ); 3) прогноз поступления загрязняющих веществ в водные объекты от различных отраслей народного хозяйства; 4) прогноз концентраций веществ в водоемах и водотоках; 5) выдача рекомендаций по рациональному использованию и охране вод.

8.2.1. Общие положения

Указанным этапам предшествует предварительный этап, когда в соответствии с целями и задачами прогноза устанавливаются период заблаговременности, водные объекты, участки и створы на них, выбирают прогнозируемые показатели качества воды и определяют варианты прогноза.

Период заблаговременности прогноза определяется сроками планирования и разбивается на ряд промежуточных сроков исходя из принятой в планировании развития народного хозяйства страны пятилетней периодизации.

С заблаговременностью связана и погрешность прогноза, которая возрастает обратно пропорционально квадрату заблаговременности. Данные прогноза носят вероятностный характер, поэтому результаты прогноза следует выражать в виде верхних и нижних граничных значений.

Другим не менее важным вопросом на начальном этапе долгосрочного прогнозирования является установление уровня прогноза, который для химического состава поверхностных вод определяется характером объекта прогноза (экономический район, бассейн реки, участок реки, створ); чаще всего применяют бассейновую схему составления долгосрочных прогнозов [30].

В бассейне реки прогноз следует вести по выделенным участкам и створам, что делает результаты прогноза более конкретными и применимыми для практических целей. В основу выбора уча-

стков и створов должна быть положена сеть, в которую должны входить:

— наиболее загрязненные в настоящее время участки, в которых концентрация ингредиентов и показателей качества воды превышают 10 ПДК;

— участки и створы, относящиеся к категории слабо загрязненных, но характеризующие фоновые концентрации веществ;

— участки и створы на водных объектах, имеющих большое народнохозяйственное значение и подверженные значительному загрязнению;

— участки и створы в районе крупных населенных пунктов с учетом перспектив развития отраслей народного хозяйства;

— участки и створы в районах важных народнохозяйственных строек страны;

— створы, замыкающие крупные речные бассейны;

— створы, в которых измеряются расходы воды и составляются водные балансы.

Прогнозируемые показатели выбирают на основе общих и специфических требований водопотребителей и водопользователей в настоящее время и в перспективе.

К группе общих прогнозируемых показателей относят показатели, характеризующие свойства воды и вещества, подвергающиеся в основном физическим превращениям и биохимическому окислению и нормированные согласно «Правилам охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами» [19]. Такими показателями являются: взвешенные вещества, температура, значения рН, минерализация, содержание растворенного кислорода, БПК.

К группе специфических относятся показатели, характеризующие вещества, подверженные сложным химическим превращениям (фенолы, СПАВ, нефтепродукты, биогенные вещества, пестициды). Большинство этих показателей (СПАВ, нефтепродукты, пестициды) характеризуют вещества, несвойственные природной воде и являющиеся продуктом хозяйственной деятельности человека.

Выбор прогнозируемых показателей, характеризующих специфические вещества и вещества, содержание которых в воде лимитируется ПДК, будет определяться наличием их в значительных концентрациях в воде на рассматриваемых участках и в створах в настоящее время, поступлением со сточными водами в перспективе, требованиями водопользователей и водопотребителей и т. п. Прогнозирование химического состава поверхностных вод следует вести как по общим, так и по специфическим показателям.

Вариантность прогноза устанавливают исходя из принятой расчетной водности, мощности предприятий, освоения средств на водоохранные мероприятия.

Исходными данными для составления долгосрочного прогноза изменения химического состава поверхностных вод являются перспективные планы развития народного хозяйства СССР в связи с ожидаемым: а) ростом численности населения; б) развитием

водоемких производств в промышленности и сельском хозяйстве; в) территориальным размещением производительных сил; г) ростом благоустройства населенных пунктов и т. п.

Информация, используемая при прогнозировании, состоит из следующих потоков, отражающих: 1) состояние процессов и связи отдельных факторов в прошлом; 2) оценки возможных изменений в народном хозяйстве, сделанные различными научными организациями; 3) долгосрочную тенденцию развития отраслей народного хозяйства отдельных районов; 4) химический состав поверхностных вод и факторы, обуславливающие его в прошлом; 5) водохозяйственные мероприятия и рациональное использование водных ресурсов; 6) источники загрязнения в настоящее время и в перспективе; 7) тенденции развития способов очистки сточных вод и мероприятий по охране водных ресурсов.

Имеющуюся информацию оценивают с точки зрения ее достоверности, полноты, а также адекватности показателей и параметров для разных уровней прогнозирования.

8.2.2. Анализ современного состояния качества поверхностных вод

Такой анализ является одной из составных частей процесса перспективного прогнозирования и предшествует этапу, посвященному непосредственно прогнозированию качества воды на различные временные интервалы. На основе имеющейся информации осуществляют анализ и проводят обобщение данных о состоянии качества воды водных объектов по установленным наиболее характерным для данного водного объекта показателям с учетом требований водопользователей и водопотребителей. Выделяют уровни и иерархии описания качества воды от отдельных створов к бассейнам, от бассейнов к экономическим районам, от районов к республикам и в целом по стране. Динамику изменения показателей качества воды приводят как внутри года, так и в многолетнем разрезе.

Информацию, используемую при разработке долгосрочного прогноза качества поверхностных вод, необходимо представлять в виде статистических параметров. В этом случае широко используют осреднение, нормативные превышения, экстремальные концентрации как в отдельных створах во времени, так и по бассейну в целом.

При описании современного состояния качества воды водных объектов необходимо выявить многолетнюю тенденцию изменения качества воды в выбранных створах и в целом по бассейну, связав ее с текущим изменением поступления загрязняющих веществ и с изменением водности.

Для характеристики уровней загрязненности поверхностных вод больших территорий следует представлять состояние качества воды в определенные периоды в виде карт. Для этого следует использовать обобщенные показатели и индексы качества воды,

характеризующие одним числовым значением качество воды в данном створе [12].

Прогнозирование качества воды ведут на расчетную водность. В качестве расчетного расхода воды для рек принимается минимальный средний месячный расход воды 95 %-ной обеспеченности или объем воды при минимальном уровне (для озер и водохранилищ), для зарегулированных участков рек — установленный гарантированный расход воды ниже плотины за расчетный период.

8.2.3. Прогноз поступления загрязняющих веществ в водные объекты от различных отраслей народного хозяйства

Прогноз поступления какого-либо вещества в водные объекты складывается из отдельных прогнозов поступления этого вещества со сточными водами различных отраслей народного хозяйства. Для разных водных объектов число отдельных прогнозов по поступлению загрязняющих веществ будет различным в зависимости от развития отраслей народного хозяйства и водохозяйственной деятельности.

8.2.3.1. Поступление загрязняющих веществ с промышленными сточными водами

В зависимости от уровня прогноза (в целом по стране, экономическому району, речному бассейну, участку реки, отдельному пункту) расчет поступления загрязняющих веществ с промышленными сточными водами производят как по отраслям промышленности в целом, так и по отдельным предприятиям. При прогнозе учитывают следующие факторы: 1) развитие и размещение промышленных предприятий и расположение выпусков сточных вод; 2) объем водоотведения с указанием количества очищенных и неочищенных сточных вод; 3) химический состав очищенных и неочищенных сточных вод; 4) эффективность очистки.

Поступление загрязняющих веществ G по отдельным показателям от различных отраслей промышленности определяют по формуле

$$G = \sum_1^i c_i Q_i (1 - p_j) t, \quad (8.87)$$

где c_i — концентрация вещества в неочищенных сточных водах предприятий i -й отрасли промышленности, мг/дм³; Q_i — количество сточных вод от предприятий i -й отрасли промышленности за расчетный период, м³:

$$Q_i = q W, \quad (8.88)$$

где q — количество сточных вод на единицу продукции, м³ (определяется по укрупненным нормам расхода воды и количеству сточ-

ных вод на единицу продукции [28]); W — мощность предприятия (количество продукции за сутки); p — эффективность метода очистки сточных вод на расчетную перспективу в долях единицы; j — доля сточных вод, подвергшихся очистке; t — время, сут.

Прогноз эффективности очистки может быть получен путем экспертной оценки научно-технической и патентной информации.

При направлении сточных вод предприятий на дополнительную очистку на городские очистные сооружения количество загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты (G'), определяют по формуле

$$G' = G(1 - p_{\text{доп}}), \quad (8.89)$$

где $p_{\text{доп}}$ — эффективность дополнительной очистки на городских очистных сооружениях.

8.2.3.2. Поступление загрязняющих веществ с шахтными водами

Шахтные воды образуются в результате инфильтрации из горных выработок, а также в результате эксплуатации систем обеспыливания, охлаждения оборудования и т. д. Объем шахтного водоотлива зависит от гидрогеологических условий месторождения и колеблется в широких пределах для различных бассейнов страны. Шахтные воды загрязнены преимущественно взвешенными веществами (частицы пород, угля) и сильно минерализованы.

Поступление веществ с шахтными водами рассчитывают по формуле (8.87), используя сведения о количестве сточных вод, их составе и эффективности применяемых методов очистки. Объем шахтных вод рассчитывают по формуле (8.88), используя сведения о годовой добыче угля и удельном водоотведении на 1 т добываемого угля в бассейне (см. табл. 9 прил. к главе 8). Химический состав сточных вод предприятий угольной промышленности определяется по табл. 10 прил. к главе 8.

8.2.3.3. Поступление загрязняющих веществ от коммунального хозяйства

При прогнозировании поступления загрязняющих веществ от коммунального хозяйства учитывают следующие факторы: 1) размещение источников загрязнения, место их выпуска; 2) количество жителей и степень благоустройства населенного пункта (наличие водопровода, канализации); 3) объем водоотведения с указанием количества очищенных и неочищенных сточных вод; 4) химический состав очищенных и неочищенных сточных вод; 5) эффективность очистки.

Поступление загрязняющих веществ рассчитывают по формуле (8.87), количество отводимых сточных вод — по формуле

$$Q = a.mnt, \quad (8.90)$$

где α — коэффициент водоотведения, принимаемый на перспективу для городов равным 0,85—0,88, для сельских населенных пунктов — 0,60; m — норма водопотребления (принимается по СНиПу 2.04.02—84 [22]); n — число жителей; t — время, сут.

Химический состав сточных вод на прогнозируемый период определяют исходя из состава этих вод на современном уровне и эффективности очистки на прогнозируемый период. Поступление загрязняющих веществ рассчитывают по формуле (8.87).

При использовании сведений об удельном поступлении загрязняющих веществ от 1 жителя в сутки количество загрязняющих веществ рассчитывают по формуле

$$G = gnt, \quad (8.91)$$

где g — удельное поступление веществ от одного жителя в сутки (определяется по табл. 11 прил. к главе 8).

8.2.3.4. Поступление загрязняющих веществ с поверхностным стоком с территории городов

Поверхностный сток с территории городов состоит из дождевых, талых и поливомоечных вод. Поступление загрязняющих веществ ориентировочно можно оценить по объему поверхностного стока и концентрациям загрязняющих веществ, приведенным в табл. 12 прил. к главе 8, используя формулу (8.87).

Сток дождевых и талых вод определяют по формуле

$$Q_c = 1000H \sum_i^n K_i F_i, \quad (8.92)$$

где 1000 — коэффициент размерности; H — слой осадков за расчетный период, мм; K_i — коэффициент стока в зависимости от i -го вида городской территории (принимается соответственно для теплого и холодного периода: асфальт — 0,7 и 0,9, крыши — 0,75 и 0,95, парки, скверы, газоны — 0,04—0,2, уплотненные земли — 0,5 и 0,6). Для укрупненных расчетов (в целом для города) используют осредненный коэффициент стока (0,6—0,8), для региональных — зональные значения поверхностного стока, увеличивая их на 25 %.

Расчет стока проводят отдельно для теплого (дождевой сток) и холодного (талый сток) периодов.

Сток поливомоечных вод определяют по формуле

$$Q_c = 0,6 N F t, \quad (8.93)$$

где 0,6 — коэффициент стока; N — норма расходования воды для полива улиц, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ (принимается по работе [23]; F — площадь, подвергшаяся поливу, га; t — время, сут.

8.2.3.5. Поступление загрязняющих веществ в результате развития сельского хозяйства

Орошение земель приводит к вымыванию из них значительных количеств солей, которые поступают с водой, отводимой с этих земель, в озера, водохранилища и реки.

Многообразие факторов, оказывающих влияние на формирование химического состава коллекторных вод, обуславливает различие в минерализации коллекторных вод и выносе солей этими водами с единицы площади различных оросительных систем.

В настоящее время прогнозирование поступления солей (G) в результате развития орошения для проектируемых оросительных систем в первом приближении осуществляют по методу аналогии, используя сведения об удельном выносе солей (g), помещенные в табл. 13 прил. к главе 8, и данные об орошаемых площадях (F):

$$G = gF. \quad (8.94)$$

Для определения месячного выноса солей следует значения годового выноса умножить на коэффициент, характеризующий отношение стока коллекторных вод данного месяца к годовому стоку.

Вода, стекающая с *осушенных болот*, имеет повышенную минерализацию. В речную сеть вносятся ионы закисного железа, марганца, фосфора, которые накапливаются в торфяной залежи. Во все фазы водного режима с осушенных болот выносятся в реки и водохранилища повышенное количество нитратов и нитритов. Наряду с этим, дальнейшее сельскохозяйственное освоение осушенных территорий делает их источником поступления азота и фосфора в поверхностные воды.

При составлении прогноза качества воды и оценке изменения водных ресурсов крупных речных бассейнов, в которых осушением охвачена относительно небольшая часть (менее 20 % площади водосбора), этот вид хозяйственной деятельности не учитывают. Если осушенная территория занимает более 20 % площади водосбора, то принимают, что минерализация и ионный состав поверхностных вод после проведения осушительных работ останется без изменения. Увеличение выноса минеральных солей произойдет в основном за счет увеличения годового поверхностного стока в первые 2—3 года после осушения.

При долгосрочном прогнозировании следует учитывать главным образом вынос биогенных элементов с окультуренных площадей. Для этого необходимы сведения о дальнейшем сельскохозяйственном использовании мелиорированных земель и удельном выносе азота и фосфора с 1 га мелиорированной территории в год. В первом приближении вынос азота и фосфора с мелиорированных земель рассчитывают по формуле (8.94) при удельном выносе азота 20 кг/га [34], фосфора 1,2 кг/га [8].

Постоянное *применение минеральных удобрений* на сельскохозяйственных угодьях является одной из причин увеличения содер-

жания азота и фосфора в водных объектах. Удобрения поступают в водные объекты с поверхностным стоком с неорошаемых водосборов и коллекторными водами, сбрасываемыми с орошаемых территорий.

Возможный вынос азота и фосфора под влиянием многих факторов (дозы внесения удобрений, их химический состав, объем сброшенной воды, вид возделываемой культуры, механический состав почв и др.) колеблется в довольно широких пределах. При ориентировочном прогнозировании оценку выноса азотных и фосфорных удобрений в водные объекты следует проводить по формуле (8.94), используя сведения табл. 14 прил. к главе 8, полученные по различным климатическим зонам страны. Для мелиорированных земель вынос азота и фосфора можно рассчитать, используя данные табл. 15 прил. к главе 8.

Систематическое *применение пестицидов* на обширных территориях, занятых под сельскохозяйственные угодья, может привести к загрязнению поверхностных вод.

Возможный вынос пестицидов в период весеннего половодья или дождевых паводков обусловлен целым рядом факторов: дозами их внесения, скоростью разложения пестицидов в различных почвах, их миграционной способностью, водным стоком, периодом времени между внесением пестицидов и началом стокообразующих атмосферных осадков. При долгосрочном прогнозировании оценку выноса пестицидов с поверхностным стоком следует проводить по аналогии с выносом солей на основе формулы (8.94), используя сведения, помещенные в табл. 16 прил. к главе 8, для трех наиболее изученных пестицидов.

Так как длительность сохранения фосфорорганических пестицидов (метафос, хлорофос) очень небольшая — недели или даже сутки, оценка выноса производится для того месяца, в котором пестицид вносился. Средние годовые значения возможного выноса пестицидов с сельскохозяйственных угодий в бассейнах ряда рек европейской части СССР приведены в табл. 17 прил. к главе 8. Пользуясь данными этой таблицы, можно определить вынос пестицидов с единицы площади указанных бассейнов.

При развитии в бассейнах рек рисосеяния предлагается проводить расчет наиболее применяемых в этих условиях пестицидов — пропанида и ялана, исходя из удельного выноса: пропанид 15 г/га, ялан 90 г/га (соответственно 0,3 и 1,3% внесенного количества).

Сосредоточение скота на животноводческих комплексах обуславливает загрязнение водных объектов органическими веществами, азотом, фосфором, калием и т. п.

При гидравлическом способе удаления навоза образующиеся сточные воды разделяются на жидкую и твердую фракции. Жидкая фракция после биологической очистки может поступать непосредственно в водные объекты или использоваться для орошения сельскохозяйственных угодий, твердая — после дегельминизации вносится в качестве удобрения на поля.

Поступление загрязняющих веществ в водные объекты при прямом сбросе сточных вод рассчитывают по формуле

$$G_1 = gn(1 - p)t, \quad (8.95)$$

где g — содержание веществ в отходах от одного животного, кг/сут (определяется по табл. 18 прил. к главе 8); n — количество голов скота; p — эффективность очистки, доли единицы; t — расчетный период, сут.

Поступление веществ в водные объекты в результате использования жидкой фракции навоза в качестве удобрения определяют по формуле

$$G_2 = sG_1, \quad (8.96)$$

где s — вынос веществ с поверхностным стоком, доли внесенного количества. В разных климатических зонах в зависимости от типа почв, вида культур, способов внесения и других параметров вынос будет различен. На основании обобщения и осреднения данных для расчета выноса принимают: для азота 0,10—0,20, для фосфора 0,01—0,02, для калия 0,20—0,25 внесенного количества.

Поступление веществ в водные объекты при использовании в качестве удобрения твердой фракции рассчитывают по формуле

$$G_3 = sgnpt, \quad (8.97)$$

где p — эффективность удаления веществ с твердой фракцией в результате отстаивания или механического разделения, доли единицы (принимается для азота 0,15—0,50, фосфора 0,25—0,35, калия — 0,25—0,50 внесенного количества).

При содержании скота в загонах, на откормочных площадках и пастбищах поступающие на поверхность отходы частично улетучиваются при испарении, частично остаются в почве, а частично выносятся с талым и дождевым стоком. Поступление веществ в водные объекты в пастбищный период (вегетационный период) рассчитывают по формуле

$$G_4 = sgnt, \quad (8.98)$$

где s — вынос веществ с поверхностным стоком с пастбищ, доли поступающего количества (при отсутствии сведений принимают для азота — 0,05, фосфора — 0,01).

8.2.3.6. Поступление загрязняющих веществ от водного транспорта и маломерного флота

От речного транспорта загрязняющие вещества поступают с хозяйственно-бытовыми и подсланевыми водами, во время утечек при транспортировке и авариях, а также при откачке балластных и моечных вод из топливных и грузовых отсеков.

Для снижения поступления хозяйственно-бытовых сточных вод от речного флота большая часть судов оборудована цистернами, исключаящими сброс использованных вод в реку. Эти воды при-

нимают специальные суда и транспортируют их на береговые приемные пункты для передачи на городские очистные сооружения. В связи с тем что поступление загрязняющих веществ с хозяйственно-бытовыми водами определяют по количеству населения, этот вид стоков от водного транспорта учитывают при прогнозировании поступления загрязняющих веществ с коммунальными сточными водами городов и поселков.

Доля подсланевых вод в общем поступлении загрязняющих веществ составляет незначительную часть, и поэтому при долгосрочном прогнозировании ими можно пренебречь.

Поступление нефти во время ее утечек учитывают в виде доли ее от объема транспортируемой нефти на рассматриваемом участке водного объекта (в бассейне). Потери нефти с балластными и мочными водами учитывают на основе сведений об объемах ее перевозок в рассматриваемом речном бассейне и о соответствующем коэффициенте потерь [30]. Полагая, что вся вода эта попадает на очистные станции, поступление нефти в реки с балластными и мочными водами рассчитывают по формуле

$$G = mR(1 - p), \quad (8.99)$$

где m — потери нефти, доли груза (в среднем можно принять $m=0,005$); R — объем перевозок нефтепродуктов на рассматриваемом участке реки, т; p — эффективность очистки нефти на плавучих и береговых станциях (в среднем можно принять $p=0,85$).

Наряду с крупными судами одним из источников загрязнения водных объектов является маломерный флот. В процессе эксплуатации маломерного флота при работе подвесных и стационарных моторов в воду поступают летучие и нелетучие нефтепродукты, токсичные и канцерогенные вещества (фенолы, соединения свинца, ароматические углеводороды и др.). Поступление нефтепродуктов можно определить на основании сведений о количестве маломерных судов на рассматриваемом участке водного объекта и количестве поступления нефтепродуктов от одного двигателя за навигацию:

$$G = 10n \quad (8.100)$$

где 10 — коэффициент, показывающий, какое количество нефтепродуктов поступает в воду от одного двигателя за 100 ч работы (норма работы двигателя за навигацию), кг [32]; n — число единиц маломерного флота.

8.2.3.7. Поступление загрязняющих веществ при лесосплаве

Транспортирование древесины по рекам осуществляется молевым сплавом, в плотках и на судах. Наиболее вредное влияние на качество речной воды оказывает молевой сплав, сопровождающийся большими потерями древесины в виде топляков и коры. Как в период лесосплава, так и после него вследствие разложения затопленной древесины и коры происходит поступление в воду и рас-

пад легкоокисляемых органических соединений, органических кислот, сахаров, фенолов и др. В результате этого в воде снижается водородный показатель (рН), содержание растворенного кислорода, увеличивается электрическая проводимость, цветность, окисляемость, БПК.

Количество органических и биогенных веществ G , поступающих из древесины в воду в период лесосплава, определяют по формуле

$$G = q \rho M t, \quad (8.101)$$

где g — количество веществ, поступающих в воду за год из 1 т затопленной древесины (см. табл. 19 прил. к главе 8); ρ — плотность древесины, кг/м³; M — общий объем сплавленной древесины (молевым сплавом, в плотках, кошелях), м³; t — период лесосплава, доли года (на большинстве рек составляет 30—50 сут, т. е. 0,08—0,13 года).

В связи с тем что основные потери древесины происходят при молевом сплаве, при расчете поступления веществ от затопленной древесины учитывают потери только от этого вида сплава. В среднем принимают, что потери составляют 6%. При расчистке русел удаляют около 50% затопленной древесины.

Количество веществ, поступающих из затопленной древесины, остающейся в русле после расчистки, и из древесины, поднятой в период руслоочистительных работ, определяют по формуле

$$G = 0,03 g \rho M (1 - t + t_1/2), \quad (8.102)$$

где 0,03 — объем древесины, поднятой при расчистке русел и оставшейся в русле после расчистки (в долях объема древесины, сплаваемой моле); t_1 — период руслоочистительных работ, в долях года.

8.2.3.8. Поступление загрязняющих веществ от торфоразрабатывающих предприятий

Содержание органических веществ и минерализация в дренажных водах с торфоразработок возрастает в 1,5—2,0 раза по сравнению с естественными условиями. Наиболее существенное влияние на качество воды оказывают торфоминеральные удобрения, приготовляемые из торфа и минеральных соединений. В связи с производством и хранением этих удобрений под открытым небом в условиях повышенной влажности почвы и воздуха происходит вымывание из них части азота и фосфора.

Вынос азота и фосфора из торфоминеральных удобрений определяют по формуле

$$G = g n, \quad (8.103)$$

где g — вынос азота и фосфора из 1 т торфоминеральных удобрений (азота 0,5 г, фосфора 0,01 г); n — планируемое количество производства торфоминеральных удобрений на расчетный уровень, т.

8.2.3.9. Поступление термальных сточных вод от тепловых электростанций

Влияние сбрасываемых термальных вод зависит от их доли в балансе водного объекта, температуры, времени года, системы водоснабжения, особенностей водного объекта.

Для определения количества воды, отводимой от тепловых электростанций (ТЭС), необходимо иметь сведения о предполагаемом росте мощности ТЭС или выработке ею электроэнергии на расчетный уровень и данные об удельном водоотведении на единицу мощности или вырабатываемой электроэнергии (см. табл. 20 прил. к главе 8).

Тепло, отводимое охлаждающей водой ($\theta_{отв}$), определяют по выражению

$$\theta_{отв} = \theta - (3,6 \cdot 10^6 - \theta_n), \quad (8.104)$$

где $\theta = 3,6 \cdot 10^6 / \eta$ — расход тепла на 1 кВт·ч электроэнергии; $3,6 \cdot 10^6$ — тепловой эквивалент, Дж/кВт·ч; η — к.п.д. ТЭС; θ_n — тепло, отведение которого осуществляется без использования воды, $\theta_n = 0,120$.

8.2.4. Прогнозирование химического состава поверхностных вод

Достоверность и эффективность прогноза в значительной степени зависят от примененного метода. Различие в условиях протекания процессов в водотоках и водоемах обуславливает различные методы прогнозирования изменения химического состава воды в них.

8.2.4.1. Прогнозирование химического состава воды рек

В настоящее время для прогноза концентраций веществ в воде рек существуют методы, основанные на расчете смешения и разбавления сточных вод с водой реки с учетом процессов самоочищения. В зависимости от устойчивости веществ в воде при расчете изменения их концентраций применяют различные методы.

Выбор метода определяется поставленной задачей, степенью точности, типом водного объекта, имеющейся информацией, трудоемкостью использования и т. п.

Для расчета изменения концентраций консервативных веществ в реках наибольшее применение нашли методы, разработанные И. Д. Родзиллером [20], А. В. Караушевым [20], Л. Л. Паалем [18], Г. И. Филькиным [33]. Как показали исследования, все эти методы различаются несущественно и могут быть использованы при прогнозировании.

Прогнозирование химического состава речной воды на участках и в створах связано с установлением суммарной концентрации по каждому показателю, определяемой поступлением загряз-

няющих веществ со сточными водами различных отраслей народного хозяйства. Расчет выполняют по формуле

$$c_{\text{макс}} = c_{\text{ф}} + \frac{(G_i - c_{\text{ф}} \cdot W_i \exp(-K \tau_i))}{\gamma_i W_{\text{ф}} + W_i}, \quad (8.105)$$

где $c_{\text{макс}}$ — средняя за расчетный период (год, сезон или календарный месяц) концентрация загрязняющего вещества в максимально загрязненной струе в заданном для долгосрочного прогноза замыкающем участке реки створе, мг/дм³; $c_{\text{ф}}$ — средняя за расчетный период концентрация загрязняющего вещества в начальном (фоновом) створе рассматриваемого участка реки, мг/дм³; G_i — суммарное количество загрязняющего вещества, поступающего в реку со сточными водами i -го населенного пункта, промышленного комплекса или загрязненного притока за расчетный период, г; $W_{\text{ф}}$ — водный сток 95 %-ной обеспеченности в начальном (фоновом) створе реки за расчетный период, м³; W_i — водный сток от i -го источника загрязнения за расчетный период, м³; γ_i — коэффициент смешения сточных и речных вод, определяемый по формулам (8.9), (8.10) ($\gamma_i = (q_i/Q) (1/\psi_i - 1)$). При приближенных расчетах, когда взяты сравнительно большие участки рек (≥ 20 км), можно принять: для малых рек $\gamma = 1$; для средних 0,8, для больших 0,6 (классификация рек дана в табл. 6 прил. к главе 8); K — коэффициент скорости самоочищения речной воды от загрязняющего вещества, сут⁻¹ (см. табл. 7 прил. к главе 8, для веществ, не указанных в таблице, K принимается равным нулю); τ_i — время добегания воды от i -го источника загрязнения до расчетного створа, сут.

При отсутствии сведений о поступлении суммы минеральных веществ в речные воды для прогноза минерализации воды на перспективу (10—15 лет) предлагается использовать связи $\sum_{\text{и}} = f(Q)$ ($\sum_{\text{и}}$ — минерализация воды, Q — расход воды), установленные по многолетним рядам наблюдений (30—45 лет) [29].

Для расчета минерализации воды рек предлагается использовать уравнение вида $\sum_{\text{и}} = aM^{-b}$, где M — модуль водного стока, л/(с·км²); a , b — эмпирические коэффициенты, значения которых для рек европейской части СССР можно определить по картам (рис. 8.4, 8.5) [9].

Прогнозирование кислородного режима в малых водотоках предлагается проводить на основе балансовых расчетов с использованием формул Фелпса и Стритера. К приходной части баланса относятся: 1) реаэрация кислорода из атмосферы; 2) поступление его в результате фотосинтетической деятельности водных растений. К наиболее важной расходной части баланса относится потребление кислорода: 1) на окисление растворенного органического вещества; 2) донными отложениями; 3) на дыхание водных организмов.

Фотосинтетическая аэрация и потребление кислорода в процессе дыхания водных организмов имеют циклический (суточный) характер, и в первом приближении их можно не учитывать. Дон-

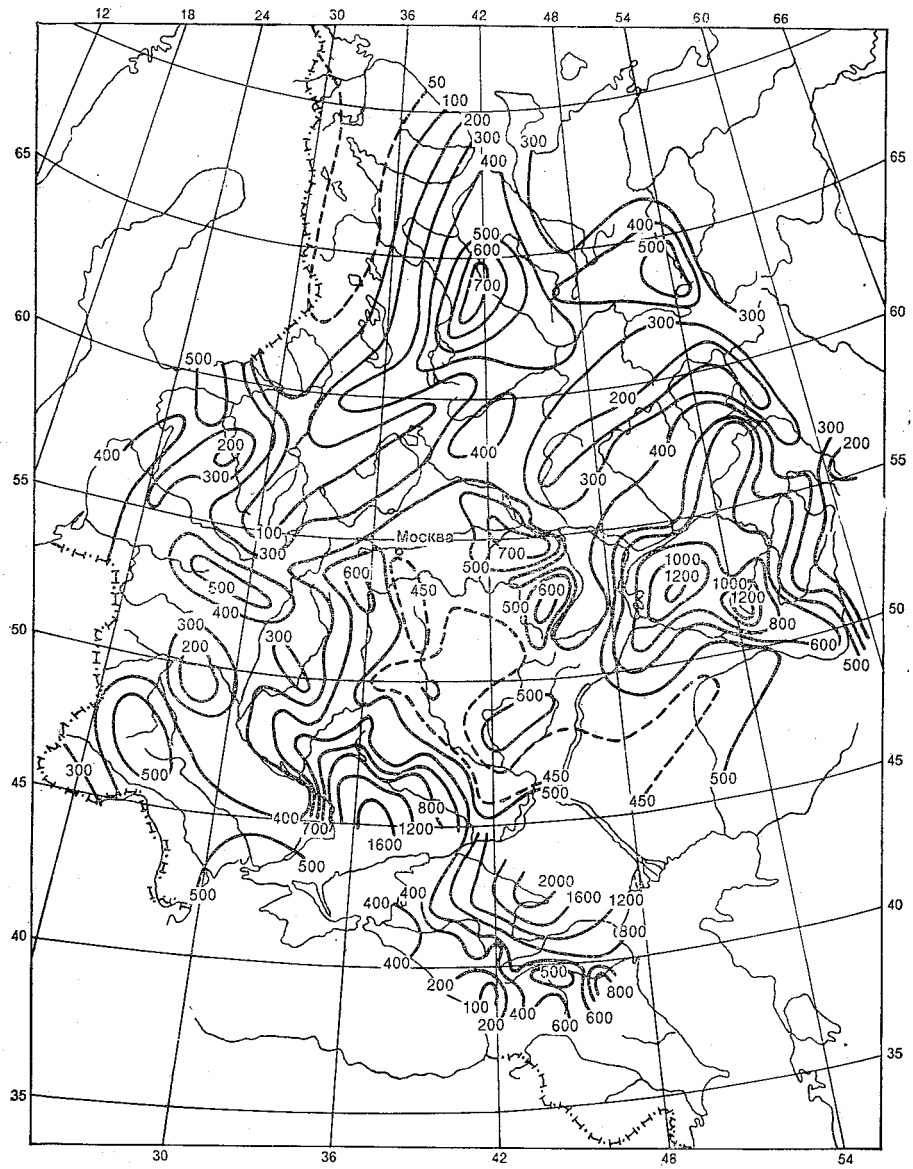


Рис. 8.4. Распределение значений коэффициента a уравнения $\Sigma \text{и} = aM^{-b}$ в европейской части СССР.

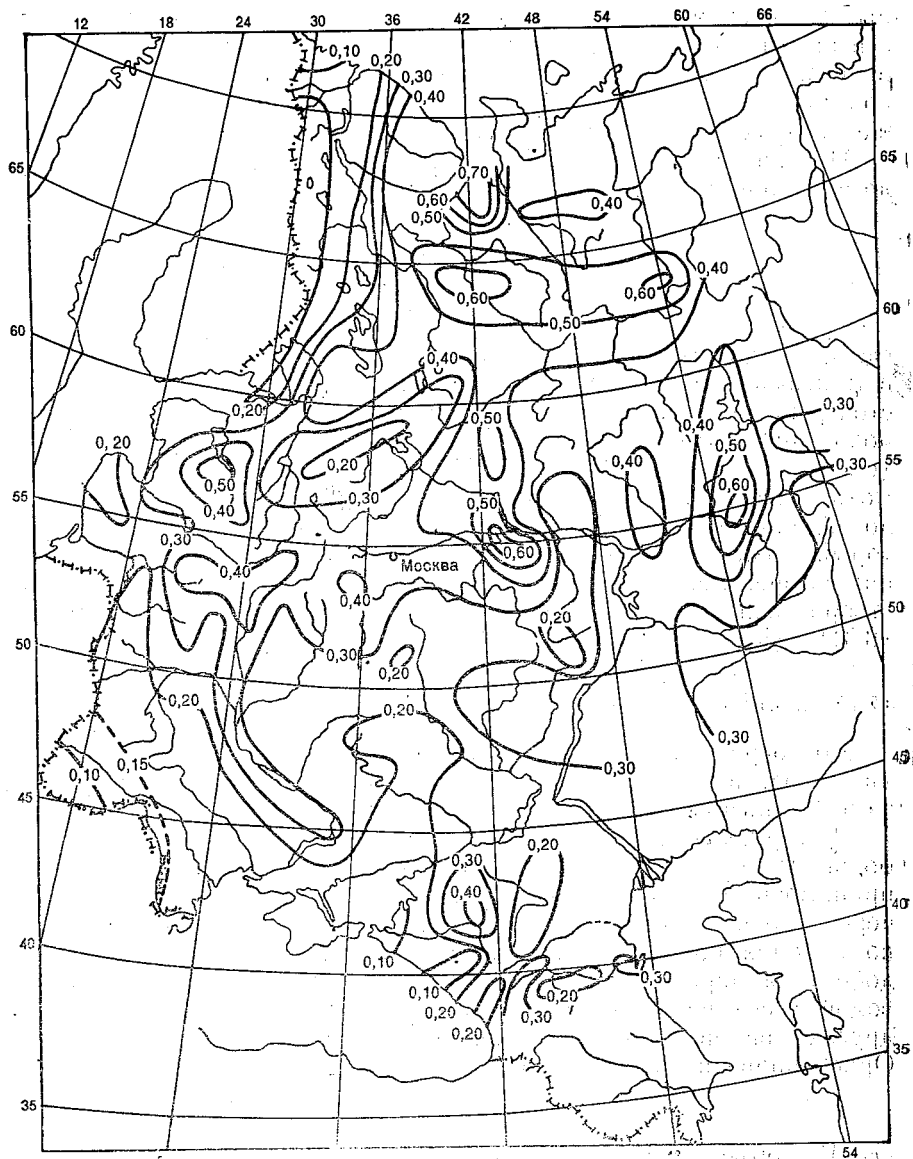


Рис. 8.5. Распределение значений коэффициента b уравнения $\Sigma y = aM^{-b}$ в европейской части СССР.

ные отложения на отдельных участках реки могут оказать существенное влияние на содержание кислорода в речной воде. Однако в связи с эпизодичностью влияния этих процессов и недостаточной для численной реализации изученностью в предлагаемых ниже методах расчета они не учитываются.

Прогностический расчет концентрации растворенного кислорода в заданном створе водотока проводят по формуле

$$c_{O_2} = c_T - D_\phi - \sum_1^i \frac{(D_\phi - D_{ст i}) W_i}{\gamma_i W_\phi + W_i}, \quad (8.106)$$

где c_{O_2} — средняя за расчетный период концентрация кислорода в максимально загрязненной струе в заданном замыкающем участке реки створе, мг/дм³; c_T — теоретическая растворимость кислорода при взятой для расчета температуре речной воды, мг/дм³ (см. табл. 4 прил. к главе 8); D_ϕ — дефицит кислорода, который может возникнуть в речной воде за время ее пробега от фонового до заданного створа реки, мг/дм³; $D_{ст i}$ — дефицит кислорода, который может возникнуть в сточной воде i -го источника загрязнения за время ее пробега от места сброса до заданного для расчета створа реки, мг/дм³. Параметр D_ϕ определяют по формулам (8.31) — (8.37).

8.2.4.2. Прогнозирование химического состава воды водохранилищ

Долгосрочный прогноз химического состава воды водохранилища составляют для его наименьшего эксплуатационного уровня за расчетный период (год, сезон, календарный месяц).

Для русловых водохранилищ с коэффициентом водообмена большим единицы при прогностических расчетах предлагается принимать, что вода реки постепенно вытесняет сбрасываемую через плотину воду водохранилища, полностью смешиваясь только с водой боковой приточности. Продолжительность периода добегания определяется временем, необходимым для заполнения водой всего водохранилища. При этом учитывается объем всех других видов притока, смешивающихся с добегающей водой. Ориентировочно период добегания рассчитывают по формуле

$$\tau^* = V/Q_{от}, \quad (8.107)$$

где V — объем воды в водохранилище, взятый для расчетного периода, м³; $Q_{от}$ — средний расход воды, вытекающей из водохранилища за расчетный период, м³/сут.

Начало периода добегания независимо от конца предшествующего периода выбирают так, чтобы время окончания периода добегания попадало на начало расчетного периода.

Расчет средневзвешенной минерализации добегающей воды или концентрации в воде консервативных загрязняющих веществ осуществляют по формуле [14]

$$C_{\text{ср.ст}} = \frac{c_p V_p + \sum c_{\text{пр}i} V_{\text{пр}i} - c_{\text{л.о}} V_{\text{л.о}} (+ c_{\text{л.т}} V_{\text{л.т}})}{V_p + \sum V_{\text{пр}i} - V_{\text{л.о}} (+ V_{\text{л.т}})}. \quad (8.108)$$

Для воды, которая будет поступать из водохранилища в нижний бьеф, за взятый для прогноза период среднюю минерализацию воды или среднюю концентрацию в воде консервативных веществ определяют по формуле¹

$$c_k = \frac{c_{\text{ср.ст}} \cdot 100}{100 - \eta}. \quad (8.109)$$

В формулах (8.108) и (8.109) использованы следующие обозначения: c_p — средняя минерализация воды или средняя концентрация вещества в речной воде, соответствующая расходу Q_p ; V_p — объем стока реки за расчетный период со средним расходом Q_p ; $c_{\text{пр}i}$ — средняя концентрация рассматриваемого ингредиента в воде i -го притока за расчетный период; $V_{\text{пр}i}$ — объем стока i -го притока за расчетный период; $c_{\text{л.о}}$, $c_{\text{л.т}}$ — концентрация рассматриваемого ингредиента во льду; для минерализации эта величина составляет примерно 12% минерализации воды, из которой образовался лед; при отсутствии данных для расчета $c_{\text{л.о}}$ и $c_{\text{л.т}}$ эти параметры не учитывают; $V_{\text{л.о}}$, $V_{\text{л.т}}$ — объем воды водохранилища, пошедший соответственно на ледообразование и образовавшийся при ледотаянии; η — потери воды на испарение или образование льда за период добегания τ^* , %.

Для неконсервативных веществ необходимо вводить поправку на коэффициент скорости самоочищения, поэтому окончательный результат в этом случае получают по формуле

$$c'_k = c_k \exp(-K\tau^*), \quad (8.110)$$

где K — коэффициент скорости самоочищения воды водохранилища от загрязняющего вещества, сут⁻¹; значения коэффициентов берутся по табл. 7 прил. к главе 8.

¹ При соответствующей возможности более точный расчет средней минерализации воды в водохранилище, а также воды, вытекающей из водохранилища за расчетный период, можно получить по формулам А. П. Браславского [5, 6].

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 2

Установление точностных характеристик измерений, выполняемых по определенной методике (МВИ)

1. Оценка характеристики случайной составляющей погрешности измерений (показателя воспроизводимости измерений, выполняемых по МВИ) в единицах измеряемой величины

1.1. Для оценки показателя воспроизводимости измерений консервативных компонентов используют пробы реальной воды, удовлетворяющие следующим требованиям:

— содержание компонента в пробах должно охватывать весь диапазон измерений;

— состав проб реальной воды должен соответствовать области действия МВИ. При отсутствии проб с концентрациями по всему диапазону допускается использование добавок определяемого вещества для охвата всего диапазона измерений;

— число образцов M , составленных из проб реальной воды, должно быть не менее пяти ($M \geq 5$), при этом не менее чем из трех разных водных объектов по $M \geq 5$ из каждого (по возможности из разных регионов);

— содержание компонента в каждой пробе воды должно быть измерено l раз ($l \geq 10$).

Результаты измерений содержания компонента в пробе одной и той же воды должны быть получены в разное время, различными аналитиками, с использованием различных экземпляров средств измерений (включая мерную посуду), различных партий реактивов. При этом типы средств и квалификация реактивов должны соответствовать требованиям метрологически аттестуемой МВИ. Не рекомендуется последовательно проводить два измерения в одной и той же пробе воды.

1.1.1. По результатам измерений содержания компонента в каждой пробе воды вычисляют среднее значение \bar{x}_m и выборочную дисперсию S_m^2 ;

$$\bar{x}_m = \frac{1}{l_m} \sum_{i=1}^{l_m} x_{m_i};$$
$$S_m^2 = \frac{1}{l_m - 1} \sum_{i=1}^{l_m} (x_{m_i} - \bar{x}_m)^2;$$

число степеней свободы m -й выборочной дисперсии равно $l_m - 1$.

1.1.2. Данные подвергают предварительному анализу с целью исключения грубых ошибок результатов измерений. Для этого по результатам измерений в каждой пробе воды выбирают значение \hat{x}_m , наиболее резко отличающееся от \bar{x}_m . При $|\hat{x}_m - \bar{x}_m| > 3\sqrt{S_m^2}$ результат измерений следует отбросить, считая его грубой ошибкой.

1.1.3. На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_1^2, \dots, S_m^2, \dots, S_M^2$ проверяют гипотезу о постоянстве показателя воспроизводимости измерений для всей области действия МВИ, используя критерий Фишера.

Для этого F -отношение максимальной ($S_{\text{макс}}^2$) к минимальной ($S_{\text{мин}}^2$) дисперсии из рассматриваемого ряда дисперсии ($F = S_{\text{макс}}^2 / S_{\text{мин}}^2$) сравнивают

Таблица 1

Коэффициенты распределения Фишера для уровня значимости $\alpha = 0,05$

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,5	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,3	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
21	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,1	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

с 95 %-ной точкой распределения Фишера ($F_{\text{табл}}$), которую находят по табл. 1 при числе степеней свободы f_1 , соответствующем числу степеней свободы максимальной дисперсии, и f_2 — минимальной дисперсии. Если $F \leq F_{\text{табл}}$, то выборочные дисперсии рассматриваемого ряда можно считать однородными. В этом случае случайная составляющая погрешности измерений не зависит от измеряемой концентрации компонента, и для всего диапазона измеряемых концентраций устанавливают одно значение показателя воспроизводимости измерений:

$$\sigma(\Delta) = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M (l_m - 1) S_m^2}{\sum_{m=1}^M (l_m - 1)}}$$

Если выборочные дисперсии неоднородны, то диапазон измеряемых концентраций разбивают на поддиапазоны, в пределах каждого из которых выборочные дисперсии можно считать однородными. Для каждого поддиапазона устанавливают максимальное значение показателя воспроизводимости измерений.

1.1.4. В случае если для всего диапазона измеряемых концентраций не удается установить одно значение показателя воспроизводимости измерений от измеряемого содержания компонента, линейная зависимость будет иметь вид

$$\sigma(\Delta) = \lambda_1 + \lambda_2 c,$$

а оценки параметров уравнения определяются выражениями:

$$\lambda_2 = \frac{\sum_{m=1}^M \left[\left(\bar{x}_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \bar{x}_m \right) \left(S_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M S_m \right) \right]}{\sum_{m=1}^M \left(\bar{x}_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \bar{x}_m \right)^2},$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M S_m - \lambda_2 \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \bar{x}_m.$$

Адекватность экспериментальных данных предполагаемой зависимости проверяют путем сравнения выборочного коэффициента корреляции

$$r = \lambda_2 \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M \left(\bar{x}_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \bar{x}_m \right)^2}{\sum_{m=1}^M \left(S_m - \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M S_m \right)^2}}$$

с табличным значением $r_{\text{табл}}$ (табл. 2) при числе степеней свободы $f = M - 1$.

Если $r \leq r_{\text{табл}}$, то диапазон измеряемых содержаний разбивают на поддиапазоны так, чтобы в пределах каждого из них или было одно значение показателя воспроизводимости, или зависимость была линейной с $r > r_{\text{табл}}$.

1.2. Для оценки показателя воспроизводимости измерений нестойких компонентов состава проб реальной воды следует использовать воду из разных водных объектов (не менее трех), желательно из разных регионов. На основе отобранной воды из каждого водного объекта готовят образцы с различной концентрацией определяемого вещества (не менее пяти), используя при необходимости добавки определяемого вещества. При этом образцы для аттестации должны иметь концентрации, близкие к минимальной и максимальной определяемой концентрации, концентрации, близкой к ПДК, а также к наиболее час-

то наблюдаемой в природных водах. В целом состав образцов воды должен соответствовать области действия МВИ.

1.2.1. Образцы воды разбивают на M групп так, чтобы в пределах каждой группы при измерении концентраций данного компонента показатель воспроизводимости можно было принять за постоянную величину.

Таблица 2

Значение коэффициентов корреляции r для уровня значимости $\alpha=0,05$ (двусторонний критерий) при числе степеней свободы f

f	r	f	r	f	r
1	0,997	10	0,576	19	0,439
2	0,950	11	0,553	20	0,423
3	0,878	12	0,532	25	0,381
4	0,811	13	0,514	30	0,349
5	0,754	14	0,497	35	0,325
6	0,707	15	0,482	40	0,304
7	0,666	16	0,468	45	0,287
8	0,632	17	0,456	50	0,273
9	0,602	18	0,444	60	0,250

Содержание компонента в каждой пробе воды измеряют 2 раза в один день. Результаты анализа каждой пробы должны быть получены различными аналитиками с использованием различных средств измерений, реактивов и оборудования. Желательно, чтобы для расчетов содержания определяемого компонента каждый аналитик использовал два градуировочных графика (для каждого прибора).

В каждом интервале концентраций следует проанализировать не менее 10 проб (не более одной пробы в день).

По результатам двух измерений (x_i' и x_i'') каждой пробы в группе определяют разности

$$d_i = x_i' - x_i''$$

выборочную дисперсию и среднее квадратическое отклонение

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l_m} d_i^2}{2(l_m - 1)}}$$

где l_m — число проб в группе.

1.2.2. На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_1^2, \dots, S_m^2, \dots, S_M^2$ проверяют гипотезу о постоянстве показателя воспроизводимости измерений для всей области действия МВИ в соответствии с п. 1.1.3.

1.2.3. В случае если для всего диапазона измеряемых концентраций не удается установить одно значение показателя воспроизводимости измерений, а разбиение на группы приводит к большим скачкам его значений (более чем в 5 раз), устанавливают линейную зависимость показателя воспроизводимости измерений от измеряемого содержания компонента. Линейную зависимость определяют в соответствии с п. 1.1.4. при этом за x_m берут средние значения концентраций по поддиапазнам соответствующих групп.

2. Оценка характеристики систематической составляющей погрешности измерений (показателя правильности измерений, выполняемых по МВИ) в единицах измеряемой величины

2.1. *Оценку показателя правильности измерений методом разбавления совместно с методом добавок* проводят, когда диапазон измерений можно разбить на поддиапазоны, в пределах каждого из которых должны выполняться следующие условия:

- зависимость систематической составляющей погрешности от содержания измеряемого компонента можно считать линейной ($\sigma\Delta_c = a + bc$);
- отношение верхней границы поддиапазона к нижней составляет не менее 2,0, но не более 2,5;
- разбавление реальной пробы в 2 раза не должно вносить значимого вклада в погрешность измерений за счет процедуры разбавления или изменения структуры объекта;
- наблюдается (принято) постоянство показателя воспроизводимости измерений.

2.1.1. *Оценку показателя правильности измерений* проводят для каждого выбранного поддиапазона.

2.1.2. Для оценки показателя правильности измерений используют пробу реальной воды, концентрация определяемого компонента в которой близка к верхней границе поддиапазона.

Для получения образцов с концентрациями измеряемого компонента во всем диапазоне измерений можно делать добавки.

2.1.3. Для определения показателя правильности измерений пробу реальной воды делят на две части. Первую часть разбавляют в 2 раза дистиллированной (бидистиллированной) водой. Разбавленную пробу снова делят на две части. К одной части добавляют определенное количество (V_2) реактива или его раствора с известной концентрацией (\bar{c}) измеряемого компонента¹.

Таким образом получают три образца с концентрацией измеряемого компонента соответственно c_1 , $c_2 = c_1/2$, $c_3 = (c_2V_1 + cV_2)/(V_1 + V_2)$, где V_1 — объем образца с концентрацией определяемого компонента c_2 и используемый для получения образца с концентрацией компонента c_3 .

2.1.4. Проводят по l измерений ($l \geq 10$) концентрации определяемого компонента в каждом образце воды. Измерения проводят по возможности в одинаковых условиях, т. е. одним аналитиком, с использованием одной и той же партии реактивов и т. д.

2.1.5. По результатам анализа пробы находят средние значения и средние квадратические отклонения:

$$\bar{x}_m = \frac{1}{l_m} \sum_{i=1}^{l_m} x_{m_i}, \quad m = 1, 2, 3, \dots, M;$$

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{l_m} (x_{m_i} - \bar{x}_m)^2}{l_m - 1}},$$

где x_{m_i} — i -й результат измерений концентрации компонента в m -м образце.

2.1.6. Коэффициенты \hat{a} и \hat{b} зависимости систематической составляющей погрешности от концентрации измеряемого компонента и их средние квадратические отклонения находят по выражениям:

$$\hat{a} = 2\bar{x}_2 - \bar{x}_1;$$

¹ Концентрация измеряемого компонента в образце с добавкой не должна существенно превышать верхней границы поддиапазона.

$$\hat{b} = \frac{V_1}{\tilde{c} V_2} (\bar{x}_3 - \bar{x}_2) + \frac{\bar{x}_3 - 2\bar{x}_2 + \bar{x}_1}{\tilde{c}} - 1;$$

$$S_a = \sqrt{(4S_2^2 + S_1^2)/l};$$

$$S_b = \frac{1}{\tilde{c}} \sqrt{\left[\frac{V_1^2}{V_2^2} (S_3^2 + S_3^2) + S_3^2 + 4S_2^2 + S_1^2 \right] / l}.$$

2.1.7. Оценку значимости отклонения полученных коэффициентов \hat{a} и \hat{b} от нуля проводят по критерию Стьюдента. Если

$$\frac{\hat{a}}{S_a} \left(\frac{\hat{b}}{S_b} \right) < t_{0,95}(f),$$

коэффициент a (b) незначимо отличается от нуля, то в этом случае его принимают равным нулю и из дальнейших расчетов исключают; $t_{0,95}(f)$ находят по табл. 3; $f=2l-2$ для коэффициента a и $f=3l-2$ для коэффициента b .

2.1.8. В случае если оценки коэффициентов \hat{a} и \hat{b} значимо отличаются от нуля, то их значения определяют по выражениям:

$$a = \hat{a} + t_{0,9}(f) S_a; \quad b = \hat{b} + t_{0,9}(f) S_b;$$

значение $t_{0,9}(f)$ находят по табл. 3.¹

Таблица 3

Коэффициенты распределения Стьюдента

f	Доверительная вероятность		f	Доверительная вероятность	
	0,90	0,95		0,90	0,95
1	6,31	12,7	14	1,76	2,15
2	2,92	4,30	16	1,75	2,12
3	2,35	3,18	18	1,73	2,10
4	2,13	2,78	20	1,73	2,09
5	2,02	2,57	22	1,72	2,07
6	1,94	2,45	24	1,71	2,06
7	1,90	2,37	26	1,71	2,06
8	1,86	2,31	28	1,70	2,05
9	1,83	2,26	30	1,70	2,04
10	1,81	2,23	40	1,68	2,02
11	1,80	2,20	60	1,67	2,00
12	1,78	2,18	120	1,66	1,98
13	1,77	2,16		1,66	1,96

¹ Интегральные кривые для широкого класса распределений в области квантилей 0,05 и 0,95 пересекаются между собой (т. е. погрешность 90 %-ной доверительной вероятности). Кроме того, вероятность выхода случайной погрешности за одну границу в 2 раза меньше, поэтому результирующая погрешность с вероятностью 0,95 определяется через 0,95 случайной составляющей.

Показатель правильности измерений в данном поддиапазоне рассчитывают по формуле

$$\sigma(\Delta_c)(c) = a + bc.$$

2.2. *Оценку показателя правильности измерений методом сравнения (МВИ сравнения) с ранее аттестованной или стандартизированной МВИ* проводят:

— когда область действия МВИ сравнения совпадает с областью действия аттестуемой МВИ или покрывает ее;

— когда отсутствуют факторы, влияющие на измерение определяемого компонента в пробе, как для аттестуемой МВИ, так и для МВИ сравнения;

— когда показатель воспроизводимости аттестуемой МВИ не превосходит показателя воспроизводимости МВИ сравнения.

2.2.1. Оценку показателя правильности измерений проводят в каждом поддиапазоне, где наблюдается (принято) постоянство показателя воспроизводимости, как для аттестуемой МВИ, так и для МВИ сравнения.

2.2.2. Каждым методом проводят M измерений ($M \geq 15$) проб реальной воды. Измерение одной и той же пробы разными методами проводят в одинаковых условиях. Результаты измерений представляют в виде табл. 4.

Таблица 4

Результаты измерений для оценки показателя правильности измерений методом сравнения с ранее аттестованной или стандартизированной МВИ

Номер измерения	Результат измерения		Разница между результатами измерений
	аттестуемая МВИ	МВИ сравнения (ранее аттестованная)	
1	x_1	x_{c1}	d_1
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
j	x_j	x_{cj}	d_j
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
M	x_M	x_{cM}	d_M

Примечание. x_j — j -й результат измерения концентрации компонентов по аттестуемой МВИ, $j = 1, \dots, M$; x_{cj} — j -й результат измерения концентрации компонентов по МВИ сравнения; $d_j = x_j - x_{cj}$.

2.2.3. Рассчитывают среднее квадратическое отклонение, характеризующее разброс результатов, полученных по аттестуемой МВИ и МВИ сравнения:

$$S_c = \sqrt{\sum_{j=1}^M \frac{(d_j - \bar{d})^2}{M}}$$

где $\bar{d} = \left(\sum_{j=1}^M d_j \right) / M$.

2.2.4. Значимость расхождений между результатами, полученными по аттестуемой МВИ и МВИ сравнения, проверяют по критерию Стьюдента. Для этого вычисляют значение t :

$$t = \frac{|\bar{d}| \sqrt{M}}{S_c}$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = M - 1$ (см. табл. 3) и $P = 0,95$.

Если $t \leq t_{\text{табл}}$, делают вывод о незначимости расхождения результатов измерений. В этом случае показатель правильности аттестуемой МВИ приравнивают к показателю правильности МВИ сравнения для соответствующего поддиапазона.

Если $t > t_{\text{табл}}$, то делают вывод о значимости расхождения результатов измерений и показатель правильности аттестуемой МВИ для соответствующего поддиапазона рассчитывают по формуле (считают, что неисключенная систематическая составляющая погрешности постоянна во всех усредняемых расчетах):

$$\sigma(\Delta_c) = \sigma(\Delta_{c.c}) + |d| + t_{0,9}(f) = S_c / \sqrt{M},$$

где $\sigma(\Delta_{c.c})$ — показатель правильности МВИ сравнения; $t_{0,9}(f)$ — значение распределения Стьюдента, учитывающее ограниченность выборки при $f = M - 1$ (см. табл. 3).

2.3. Показатель правильности измерений оценивают с помощью образцов для аттестации в том случае, когда нельзя использовать алгоритмы, приведенные в п. 2.1 и 2.2, например в случае определения компонентов, изменяющих свой качественный и количественный состав при введении их в природную воду.

2.3.1. Для оценки показателя правильности измерений используют образцы для аттестации, удовлетворяющие следующим требованиям:

- состав образцов для аттестации должен соответствовать области действия МВИ;
- измеряемая концентрация компонента в образцах для аттестации должна охватывать весь диапазон измерений;
- образцы для аттестации не должны содержать компонентов, которые

Таблица 5

Экспериментальные данные для оценки характеристики случайной составляющей погрешности измерений, выполняемых по МВИ

Номер образца	Аттестуемое значение образца	Номер измерения						S_m^2
		1	...	i	...	l_m		
1	C_{11}	x_{11}	...	x_{1i}	...	x_{1l_m}	\bar{x}_1	S_1^2
.
.
.
m	C_m	x_{m1}	...	x_{mi}	...	x_{ml_m}	\bar{x}_m	S_m^2
.
.
.
M	C_M	x_{M1}	...	x_{Mi}	...	x_{Ml_M}	\bar{x}_M	S_M^2

Примечание. x_{mi} — i -й результат измерения концентрации компонента в образце для аттестации, $i = 1, 2, 3, \dots, l_m$; $m = 1, \dots, M$; C_m — аттестованное значение m -го образца.

могут влиять на точность измерений (содержание их по крайней мере не должно приводить к значимым погрешностям результатов измерений);

— число образцов для аттестации должно быть не менее пяти ($M \geq 5$). Среди образцов для аттестации наибольшее число должны составлять образцы с содержанием компонента, близким к его концентрации в реальных водах. Обязательными являются образцы для аттестации, в которых измеряемое содержание компонентов находится на границах диапазона измерений (если значение ПДК компонента в воде попадает в диапазон измеряемых значений, то в одном из образцов для аттестации измеряемое содержание компонента должно находиться на уровне ПДК).

2.3.2. Содержание компонента в каждом образце для аттестации измеряют l раз ($l \geq 10$). Различные результаты измерений содержания компонента в одном образце для аттестации должны быть получены в разное время, различными аналитиками, с использованием различных партий реактивов, различных экземпляров средств измерений (включая мерную посуду). При этом типы средств измерений и квалификация реактивов должны соответствовать требованиям метрологически аттестуемой МВИ. Не рекомендуется последовательно проводить два измерения концентрации компонентов в одном и том же образце для аттестации.

2.3.3. Экспериментальные данные подвергают предварительному анализу с целью исключения грубых погрешностей (см. п. 1.1.2).

2.3.4. Экспериментальные данные представляют в виде табл. 5.

2.3.5. По результатам измерений концентраций компонентов в каждом образце для аттестации вычисляют среднее значение \bar{x}_m и выборочную дисперсию S_m^2 ;

$$\bar{x}_m = \frac{1}{l_m} \sum_{i=1}^{l_m} x_{m_i}; \quad S_m^2 = \frac{1}{l_m - 1} \sum_{i=1}^{l_m} (x_{m_i} - \bar{x}_m)^2.$$

2.3.6. Проверяют значимость систематической составляющей погрешности измерений для каждого образца:

$$|\bar{x}_m - c_m| < \frac{t_{0,95}(f) S_m}{\sqrt{l_m}}$$

где $t_{0,95}(f)$ — значение критерия распределения Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свободы $f = l_m - 1$ (см. табл. 3).

Если неравенство выполняется, то систематическая составляющая погрешности измерения для данного образца будет равна нулю. Если же неравенство не выполняется, то систематическую составляющую погрешности для данного образца оценивают в соответствии с выражением

$$\theta_m = |\bar{x}_m - c_m| + \frac{t_{0,9}(f) S_m}{\sqrt{l_m}}$$

Примечание. Если погрешность аттестованного значения образца больше $1/3 \theta_m$, то за характеристику систематической составляющей погрешности θ_m принимают величину $1,1 \sqrt{\theta^2 + \sigma(\Delta_m)^2}$, где $\sigma(\Delta_m)$ — погрешность, внесенная мерной посудой.

2.3.7. Для оценки показателя правильности измерения диапазон измеряемых концентраций разбивают на поддиапазоны, в пределах каждого из которых допустимо установить одно значение показателя правильности измерений $\sigma(\Delta_c)$, которое принимают равным максимальному значению из всех θ_m , соответствующих данному поддиапазону.

Если разбиение диапазона измеряемых концентраций на поддиапазоны приводит к большим скачкам значений показателя правильности измерений (более чем на половину порядка), то необходимо установить зависимость показателя правильности измерений от измеряемого содержания компонента.

Если предполагаемая зависимость имеет вид

$$\sigma(\Delta_c) = \lambda_1 + \lambda_2 c,$$

то оценка параметров λ_1, λ_2 определится выражениями:

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_1 &= \frac{\sum_{m=1}^M c_m^2 l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M \theta_m l_m S_m^{-2} - \sum_{m=1}^M c_m l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M \theta_m c_m l_m S_m^{-2}}{\sum_{m=1}^M l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M c_m^2 l_m S_m^{-2} - \left(\sum_{m=1}^M c_m l_m S_m^{-2} \right)^2}; \\ \tilde{\lambda}_2 &= \frac{\sum_{m=1}^M l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M \theta_m c_m l_m S_m^{-2} - \sum_{m=1}^M c_m l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M \theta_m l_m S_m^{-2}}{\sum_{m=1}^M l_m S_m^{-2} \sum_{m=1}^M c_m^2 l_m S_m^{-2} - \left(\sum_{m=1}^M c_m l_m S_m^{-2} \right)^2} \end{aligned}$$

2.3.8. Адекватность выбранной модели должна быть проверена по экспериментальным данным. Проверку проводят по критерию Фишера путем сравнения выборочной дисперсии S_L^2 , характеризующей рассеяние величин θ_j относительно линии регрессии, с выборочной дисперсией S_0^2 характеризующей средневзвешенный случайный разброс. Рассчитывают величины:

$$\begin{aligned} S_L^2 &= \frac{\sum_{j=1}^M (\theta_j - \lambda_1 - \lambda_2 c)^2 S_j^{-2}}{M-2}; \\ S_0^2 &= \frac{\sum_{j=1}^M \left(\theta_j - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \theta_i \right)^2 S_j^{-2}}{M-2}. \end{aligned}$$

Величину $F = S_L^2/S_0^2$ сравнивают с 95%-ной точкой распределения Фишера $F_{\text{табл}}$, соответствующей числу степеней свободы $f_1 = M-2$, $f_2 = \sum_{j=1}^M l_j - M$ (см. табл. 1).

Если $F \leq F_{\text{табл}}$, то экспериментальные данные не противоречат выбранной линейной зависимости. Если $F > F_{\text{табл}}$, т. е. если экспериментальные данные противоречат линейной зависимости, то необходимо диапазон измеряемых содержаний разбить на поддиапазоны так, чтобы в пределах каждого из них или было одно значение показателя правильности, или линейная зависимость не противоречила экспериментальным данным.

3. Оценка точности измерений

3.1. *Оценку точности измерений проводят на основе сравнения показателей воспроизводимости и правильности измерений.*

3.1.1. Если $\sigma(\Delta_c) < 0,8\sigma(\hat{\Delta})$, точность определяют как

$$\sigma(\hat{\Delta}) = t_{0,95}(f) \sigma(\hat{\Delta}),$$

где $t_{0,95}(f)$ находят по табл. 3 с числом степеней свободы $f = l_m - 1$ при l_m — наименьшее число измерений см. п. 1.

3.1.2. Если $\sigma(\Delta_c) > 2\sigma(\hat{\Delta})$, то МВИ подлежит доработке.

3.1.3. Если $0,8 \leq \sigma(\Delta_c)/\sigma(\overset{\circ}{\Delta}) \leq 2$, то для рассматриваемого поддиапазона (или всего диапазона измерений) устанавливают постоянное значение показателя воспроизводимости и правильности, и точность показателя погрешности рассчитывают по формуле

$$\sigma(\Delta) = 1,9 \sqrt{(\sigma(\overset{\circ}{\Delta}))^2 + \sigma(\Delta_c)^2/3}.$$

Если же для рассматриваемого поддиапазона (или всего диапазона измерения) $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$ или $\sigma(\Delta_c)$ выражены зависимостью от концентрации измеряемого компонента, то по полученным формулам (см. п. 1.1.4 и 2.1.8) рассчитывают точность соответствующую каждому значению концентрации, а затем строят линейную зависимость аналогично указанной в п. 1.1.4. При этом вместо значений S_m берут вычисленные значения $\sigma(\Delta)$ (c_i).

4. Предел обнаружения

Пределом обнаружения называют минимальное количество (или концентрацию) определяемого компонента, которое может быть обнаружено с данной доверительной вероятностью.

Для оценки предела обнаружения необходимо произвести $n \geq 10$ измерений фонового (холостого) сигнала и рассчитать минимальный сигнал $y_{\text{мин}}$ по уравнению

$$y_{\text{мин}} = \bar{y}_\phi + t_{\alpha f} S_\phi \sqrt{2/n},$$

где \bar{y}_ϕ — средний результат холостых определений сигнала; $t_{\alpha f}$ — уровень значимости с учетом критерия Стьюдента; S_ϕ — среднее квадратическое отклонение результатов холостых опытов; n — количество холостых опытов.

Предел обнаружений находят с использованием минимального сигнала по градуировочной характеристике или рассчитывают по формуле, используемой в методике. Предел обнаружения имеет размерность концентрации или количества вещества. Поскольку погрешность оценки предела обнаружения довольно высока, его следует приводить с точностью до одной-двух значащих цифр.

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

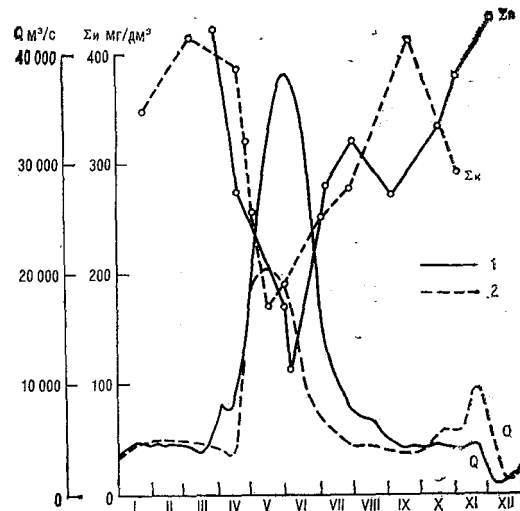


Рис. 1. Внутригодовое изменение минерализации ($\Sigma_{и}$) и расходов (Q) воды р. Волги у г. Волгограда.
 1 — $Q_{\text{ср.год}} = 9760 \text{ м}^3/\text{с}$, 2 — $Q_{\text{ср.год}} = 6900 \text{ м}^3/\text{с}$;
 $Q_{\text{ср.мн}} = 8150 \text{ м}^3/\text{с}$.

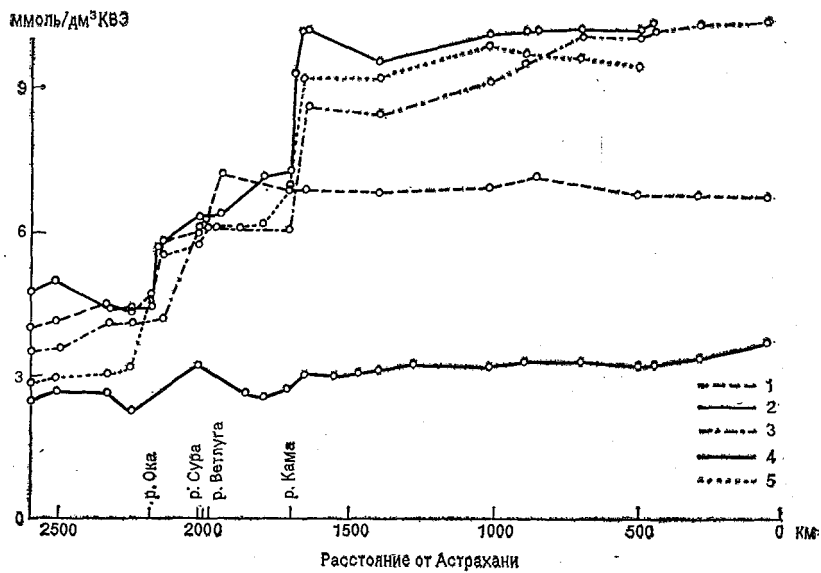


Рис. 2. Изменение минерализации воды р. Волги по ее длине и по сезонам.
 1-й год наблюдений: 1 — июнь, 2 — сентябрь, 3 — октябрь; 2-й год наблюдений: 4 — май, 5 — сентябрь; КВЭ — здесь и на рис. 3 количество вещества эквивалентов.

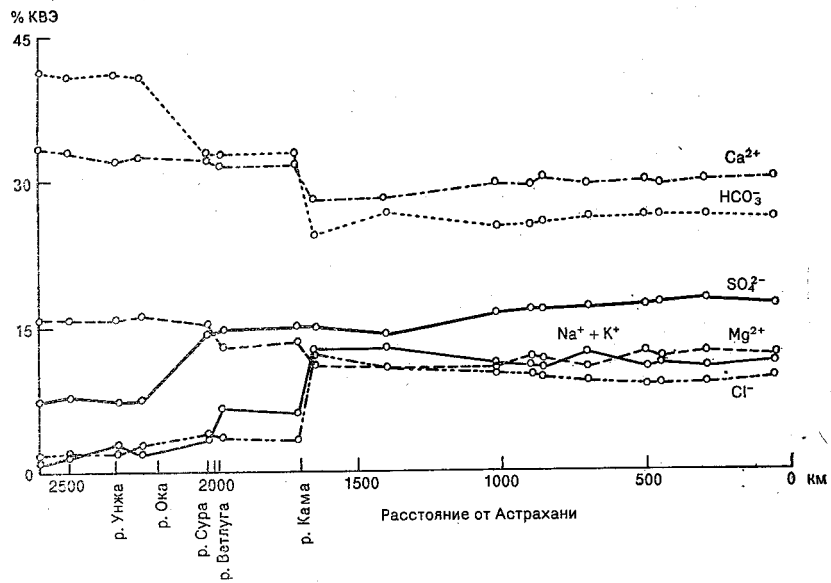


Рис. 3. Изменение относительного состава главных ионов в воде р. Волги по ее длине.

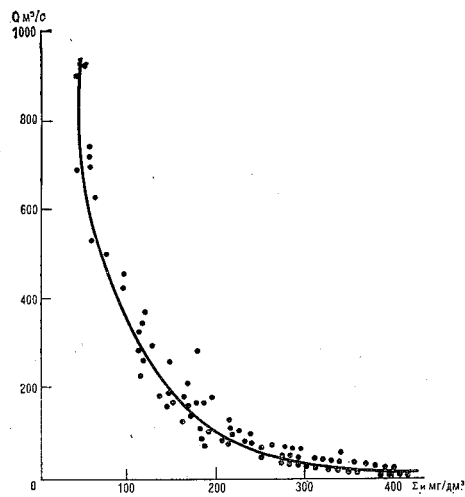


Рис. 4. Связь минерализации ($\Sigmaи$) и расхода (Q) воды р. Днепра у г. Смоленска.

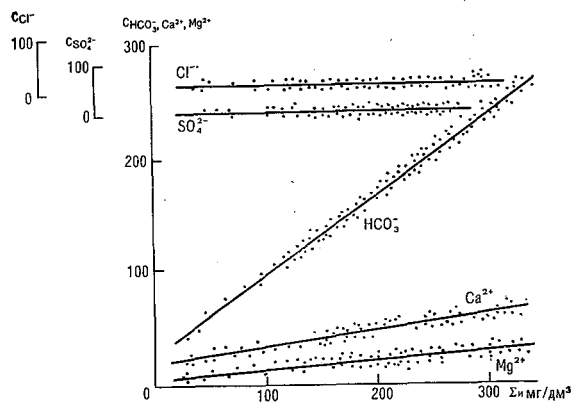


Рис. 5. Зависимость концентрации главных ионов (c_i) от минерализации воды ($\Sigma_{и}$) р. Луги у ст. Толмачево.

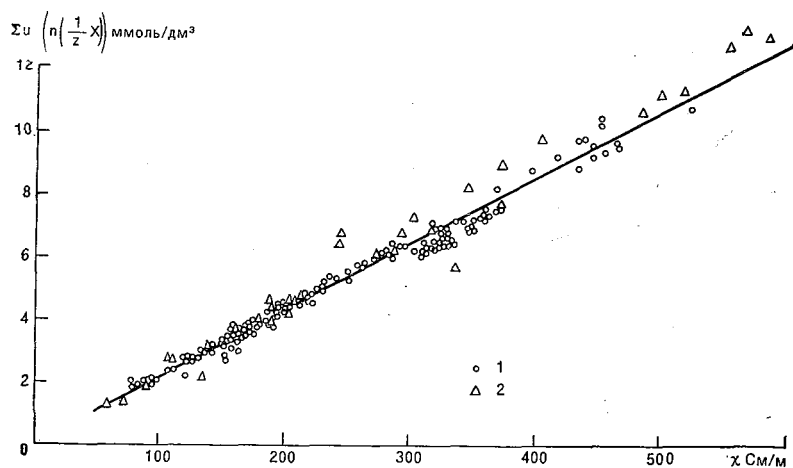


Рис. 6. Зависимость удельной электрической проводимости (κ) от суммы количества вещества эквивалентов ($\Sigma_{и}$) в воде р. Волги (1) и ее притоков (2).

$$\Sigma_{и} = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль/дм}^3.$$

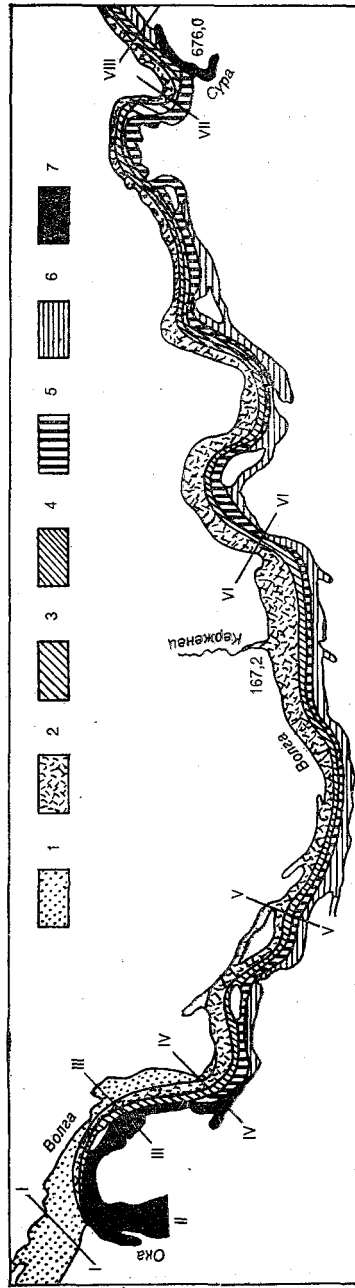


Рис. 7. Удельная электрическая проводимость воды р. Волги на участке от устья р. Оки до устья р. Суры в мае—июне.
 1 — 150—200 См/м, 2 — 200—250 См/м, 3 — 250—300 См/м, 4 — 300—350 См/м, 5 — 350—400 См/м, 6 — 400—450 См/м, 7 — Δ > 450 См/м; I — VIII — номера створов.

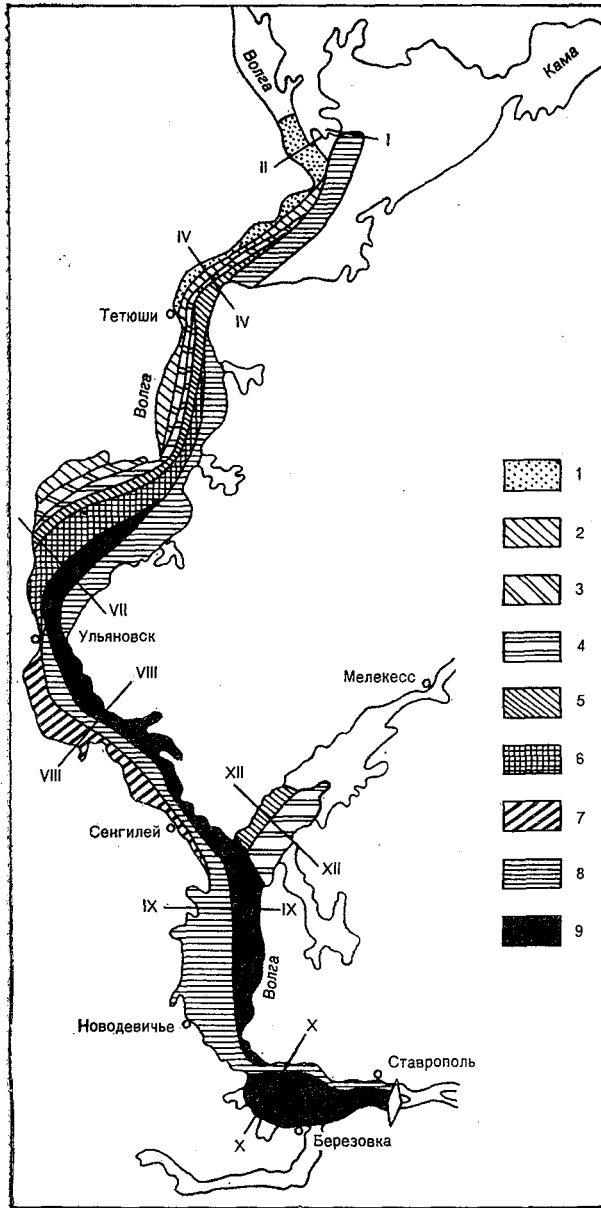


Рис. 8. Концентрации хлоридов в поверхностном слое воды Куйбышевского водохранилища в октябре.
 1 — 6—9 мг/дм³, 2 — 9—12 мг/дм³, 3 — 12—15 мг/дм³, 4 — 15—18 мг/дм³, 5 — 18—21 мг/дм³, 6 — 21—24 мг/дм³, 7 — 24—27 мг/дм³, 8 — 27—30 мг/дм³, 9 — 30—33 мг/дм³; I—XII — номера створов.

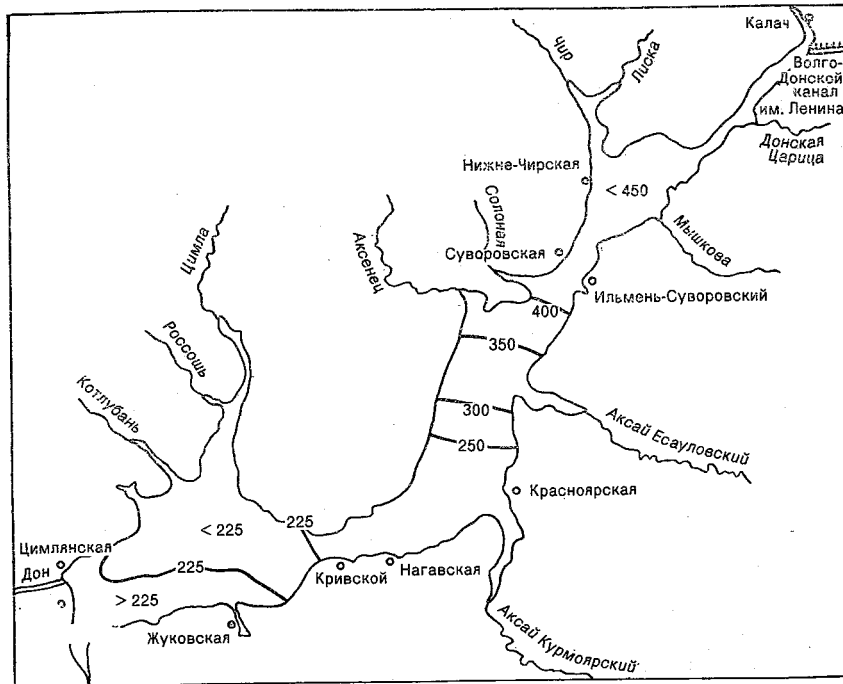


Рис. 9. Распределение Σ в поверхностном слое (0,5 м) Цимлянского водохранилища, мг/дм³.

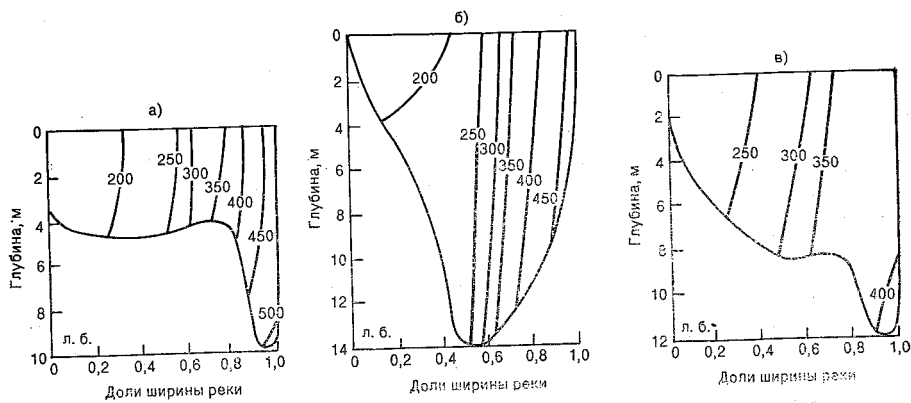


Рис. 10. Распределение удельной электрической проводимости воды по живому сечению р. Волги ниже устья р. Оки в мае, См/м.
 Расстояние от плотины Куйбышевской ГЭС: а — 785 км, б — 770 км, в — 615 км.

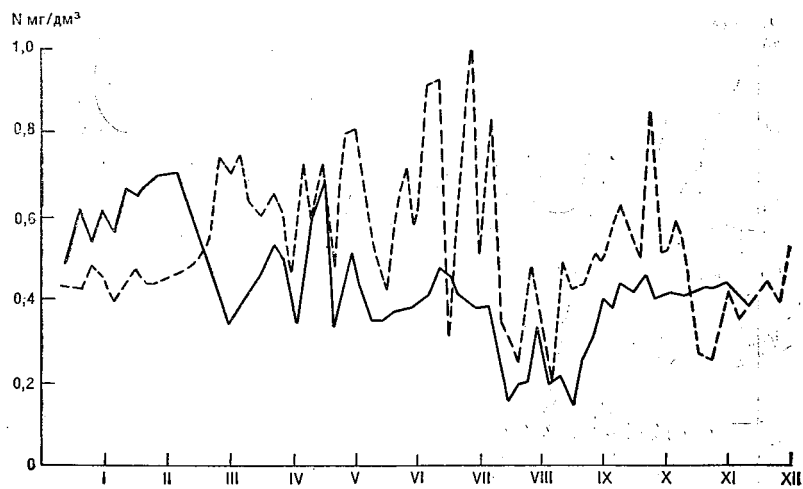


Рис. 11. Изменение суммарного содержания минерального азота в воде р. Волги у г. Волгограда в течение 2 лет.

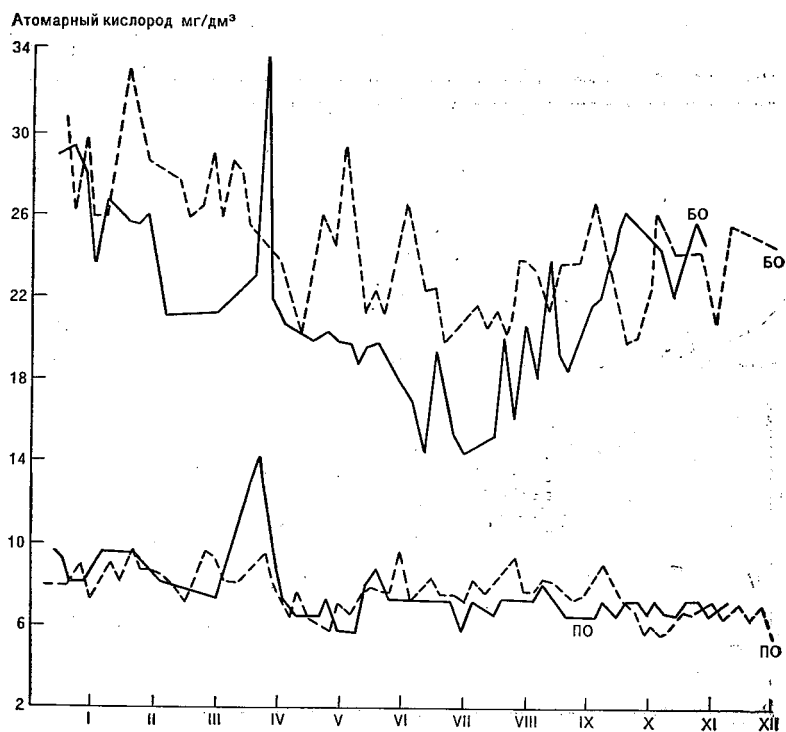


Рис. 12. Изменение перманганатной (ПО) и бихроматной (БО) окисляемости воды р. Волги у г. Волгограда в течение 2 лет.

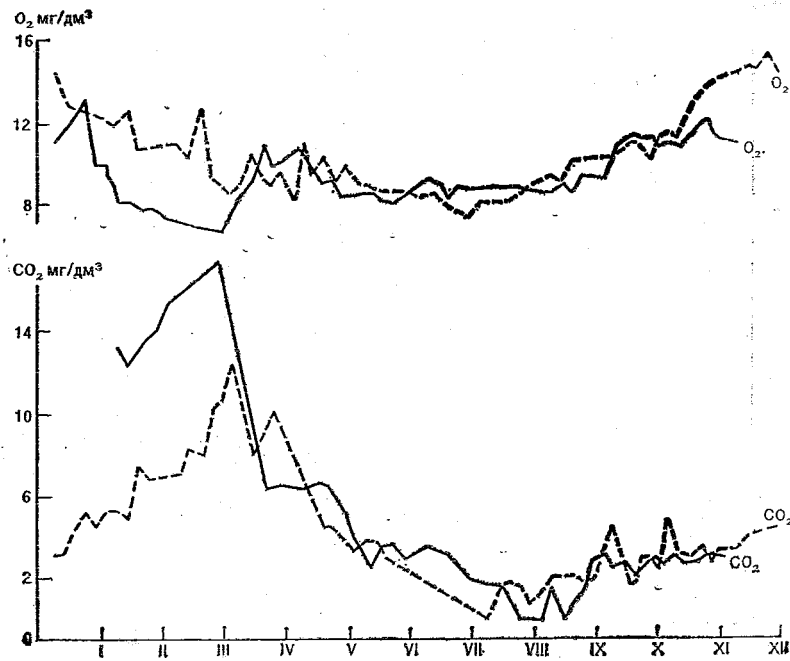


Рис. 13. Изменение концентраций растворенных кислорода и диоксида углерода в воде р. Волги у г. Волгограда в течение 2 лет.

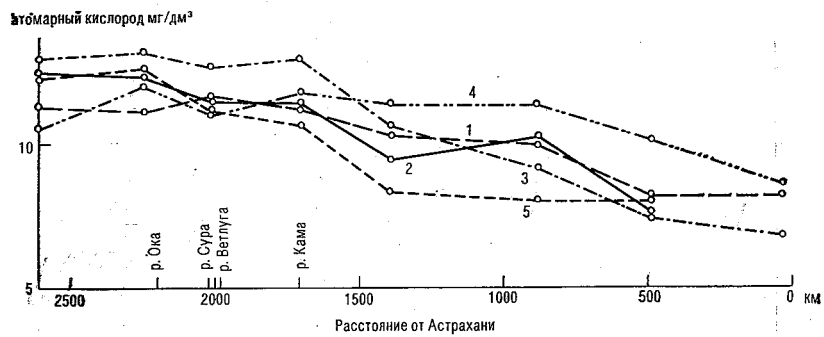


Рис. 14. Изменения перманганатной окисляемости воды по длине р. Волги и по сезонам в течение 2 лет.
1-й год наблюдений: 1 — июнь, 2 — сентябрь, 3 — октябрь; 2-й год наблюдений: 4 — май, 5 — сентябрь.

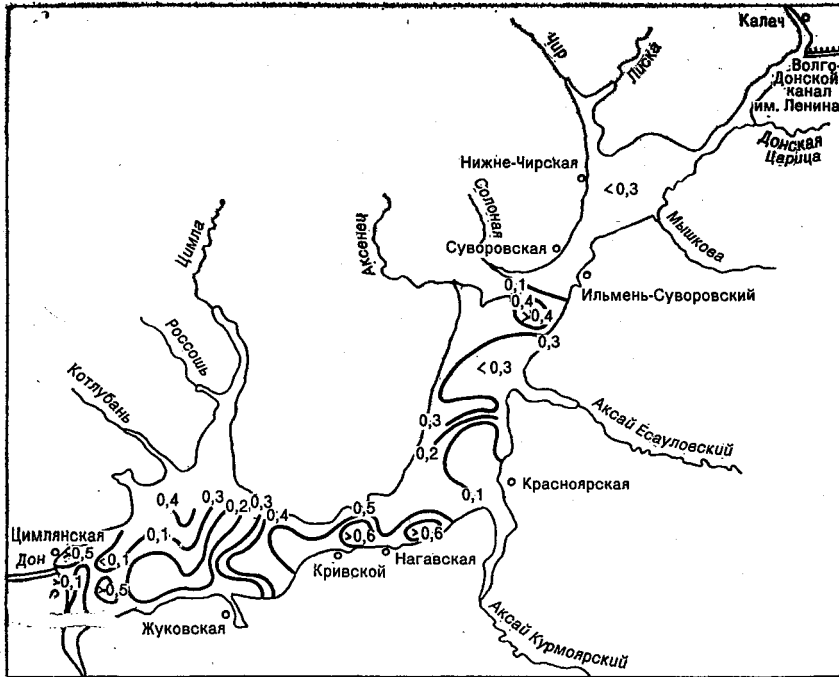


Рис. 15. Распределение минерального растворенного азота (ΣN) в поверхностном слое (0,5 м) Цимлянского водохранилища, мг/дм³.

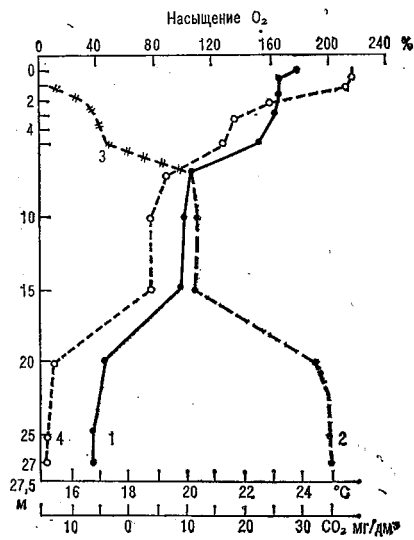


Рис. 16. Распределение температуры воды (1, °C), диоксида углерода (2, мг/дм³), карбонатов (3, мг/дм³) и насыщения воды кислородом (4, %) по глубине у плотины Цимлянского водохранилища.

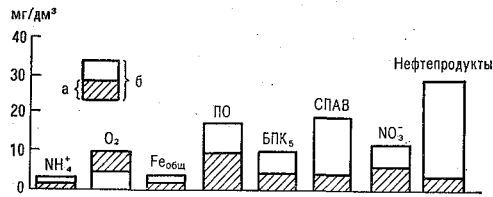


Рис. 17. Изменение концентрации загрязняющих веществ в водном объекте под влиянием сброса сточных вод (средние годовые концентрации при минимальном расходе 95 %ной обеспеченности).

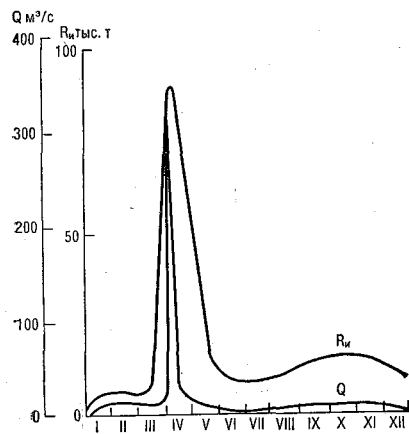


Рис. 18. Изменение ионного стока (Rи) р. Суры у г. Пензы в течение года.

Таблица 2

Постоянные характеристики, используемые в задачах гидрохимии

Административные признаки

1. Союзная республика
2. Автономная республика
3. Край, область
4. Автономная область
5. Район

Географические признаки

1. Гидрографический район (морской бассейн)
2. Речной бассейн
3. Том, выпуск
4. Водный объект
5. Тип водоема
6. Площадь водоема
7. Класс притока

Гидрохимические признаки

1. Гидромет
2. Гидрохимическая лаборатория
3. Пункт наблюдений
4. Период действия пункта
5. Количество наблюдаемых створов
6. Число вертикалей в створах
7. Удаление от устья, км
8. Удаление от истока, км
9. Координатный номер вертикали
10. Пункт привязки
11. Удаление от пункта привязки
12. Пункт учета вод (гидрологический пост) по ОГХ 3-го издания
13. Пункт учета вод (гидрологический пост) по каталогу ВНИИГМИ—МЦД
14. Координатный номер близлежащего гидрологического поста
15. Тип воды по О. А. Алекину
16. Категория пункта (вертикали) ОГСНК

Географические признаки

1. Площадь водосбора (до пункта наблюдений)
2. Площадь водосбора (до устья)
3. Длина водотока до устья
4. Длина водотока до пункта наблюдений

Прочие признаки

1. Экономический район
2. ТПК
3. Код видов промышленности
4. Тип зоны (промышленная, аграрная, курортная, рекреационная)
5. Порядковый номер водопользователя (водопотребителя) по перечню Гидромета
6. Наличие отчетности по наблюдениям за сточными водами в Гидромете (количественные показатели)

Таблица 3

Список наблюдаемых сетью ОГСНК ингредиентов (на 1 января 1989 г.)

Группа	Определяемый ингредиент	Единица измерения
I 01	Запах	баллы
02	Прозрачность	см
03	Цветность по Pt-Co шкале	град
04	Температура	°С
05	Взвешенные вещества	мг/дм ³
06	рН	
07	Кислород	мг/дм ³
08	Степень насыщения кислородом	%
09	Диоксид углерода	мг/дм ³
10	Сероводород	мг/дм ³
11	Магний	мг/дм ³
12	Хлориды	мг/дм ³
13	Сульфаты	мг/дм ³
14	Минерализация (сумма ионов)	мг/дм ³
15	Жесткость общая	ммо ль/дм ³
16	Гидрокарбонаты	мг/дм ³
17	Карбонаты	мг/дм ³
18	Натрий	мг/дм ³
19	Калий	мг/дм ³
20	Кальций	мг/дм ³
II 01	Окисляемость перманганатная, атомарный кислород	мг/дм ³
02	Окисляемость би.роматная, атомарный кислород . .	мг/дм ³
03	БПК ₅ (молекулярный кислород)	мг/дм ³
04	БПК ₂₀ (молекулярный кислород)	мг/дм ³
05	Азот аммонийный	мг/дм ³
06	Азот нитритный	мг/дм ³
07	Азот нитратный	мг/дм ³
08	Сумма минерального азота	мг/дм ³
09	Фосфор минеральный	мг/дм ³
10	Кремний	мг/дм ³
11	Прозрачность по белому диску	м
12	Удельная электрическая проводимость	см/см
13	Азот органический	мг/дм ³
14	Фосфор органический	мг/дм ³
15	Еh	мВ
16	Фосфор общий	мг/дм ³

Группа	Определяемый ингредиент	Единица измерения
17	Аммиак	мг/дм ³
18	Углерод органический	мг/дм ³
19	Полифосфаты	мг/дм ³
20	Которан	мкг/дм ³
21	Карбофос	мкг/дм ³
22	Фосфор валовой	мг/дм ³
23	Азот общий растворимый	мг/дм ³
24	Азот валовой	мг/дм ³
III 01	Железо общее ($Fe^{3+} + Fe^{2+}$)	мг/дм ³
02	Железо (Fe^{2+})	мг/дм ³
03	Медь	мкг/дм ³
04	Цинк	мкг/дм ³
05	Никель	мкг/дм ³
06	Хром общий ($Cr^{6+} + Cr^{3+}$)	мкг/дм ³
07	Хром (Cr^{6+})	мкг/дм ³
08	Хром (Cr^{3+})	мкг/дм ³
09	Свинец	мкг/дм ³
10	Ванадий	мкг/дм ³
11	Молибден	мкг/дм ³
12	Железо (Fe^{3+})	мг/дм ³
IV 01	Кобальт	мкг/дм ³
02	Ртуть	мкг/дм ³
03	Кадмий	мкг/дм ³
04	Серебро	мкг/дм ³
05	Олово	мкг/дм ³
06	Сурьма	мкг/дм ³
07	Алюминий	мкг/дм ³
08	Марганец	мкг/дм ³
09	Мышьяк	мкг/дм ³
10	Титан	мкг/дм ³
11	Висмут	мкг/дм ³
12	Сумма тяжелых металлов	мкг/дм ³
13	Гуминовые кислоты	мкг/дм ³
14	Трефлан	мкг/дм ³
15	Ф ульвокислоты	мкг/дм ³
16	Трихлордифенил	мкг/дм ³
17	Бихлордифенил	мкг/дм ³

Группа	Определяемый ингредиент	Единица измерения
18	Рамрод	МКГ/ДМ ³
19	Фосфалид	МКГ/ДМ ³
V 01	Летучие фенолы	МГ/ДМ ³
02	Смолы и асфальтены	МГ/ДМ ³
03	Нефтепродукты	МГ/ДМ ³
04	Жиры	МГ/ДМ ³
05	Дегтевые вещества	МГ/ДМ ³
06	СПАВ	МГ/ДМ ³
07	Фториды	МГ/ДМ ³
08	Иодиды	МГ/ДМ ³
09	Бромиды	МГ/ДМ ³
10	Цианиды	МГ/ДМ ³
11	Роданиды	МГ/ДМ ³
12	Сульфиды и сероводород	МГ/ДМ ³
13	Сульфиты	МГ/ДМ ³
14	Тиосульфаты	МГ/ДМ ³
15	Метилмеркаптан	МГ/ДМ ³
16	Диметилсульфид	МГ/ДМ ³
17	Диметилдисульфид	МГ/ДМ ³
18	Бор	МГ/ДМ ³
19	НПАВ	МГ/ДМ ³
20	Сера общая	МГ/ДМ ³
21	Сера несulfатная	МГ/ДМ ³
22	Талловое масло	МГ/ДМ ³
23	Этиленгликоль	МГ/ДМ ³
24	Суммарные фенолы	МГ/ДМ ³
VI 01	Ксантогенаты	МГ/ДМ ³
02	Аэрофлот	МГ/ДМ ³
03	Уксусная кислота	МГ/ДМ ³
04	Пропионовая кислота	МГ/ДМ ³
05	Масляная кислота	МГ/ДМ ³
06	Муравьиная кислота	МГ/ДМ ³
07	Бензойная кислота	МГ/ДМ ³
08	Молочная кислота	МГ/ДМ ³
09	Тетраэтилсвинец	МГ/ДМ ³
10	Формальдегид	МГ/ДМ ³
11	Анилин	МГ/ДМ ³

Группа	Определяемый ингредиент	Единица измерения
12	Летучие кислоты	мг/дм ³
13	Нелетучие кислоты	мг/дм ³
14	Сумма органических сернистых веществ	мг/дм ³
15	Углеводы	мг/дм ³
16	Полиакриламид	мг/дм ³
17*	% золы	%
18*	% золы конечной	%
19*	Легкогидролизуемые углеводы (ЛГУ)	%
20*	Трудногидролизуемые углеводы (ТГУ)	%
21*	Лигнино-гумусовый комплекс (ЛГК)	%
22*	Азот органический	%
23*	Углерод органический	%
24	Азот мочевиновый	мг/дм ³
VII 01	Бензол	мг/дм ³
02	Ацетон	мг/дм ³
03	Сероуглерод	мг/дм ³
04	Смолистые вещества	мг/дм ³
05	Гидрохинон	мг/дм ³
06	Капролактамы	мг/дм ³
07	Скипидар	мг/дм ³
08	Уротропин	мг/дм ³
09	Метанол	мг/дм ³
10	Симазин	мкг/дм ³
VII 11	Пропазин	мкг/дм ³
12	Пропанид	мкг/дм ³
13	ДДЕ	мкг/дм ³
14	Альдрин	мкг/дм ³
15	o, p-ДДГ	мкг/дм ³
16	p, p-ДДД	мкг/дм ³
17	Дубильные вещества	мг/дм ³
18	p, p'-ДДЭ	мкг/дм ³
19	Хлорофос	мкг/дм ³
20	2,4-D-Бутиловый эфир	мкг/дм ³
21	Рогор	мкг/дм ³
22	Сатурн	мкг/дм ³

* Показатель определяют в донных отложениях (в % массы сухого осадка).

Группа	Определяемый ингредиент	Единица измерения
23	Циклогексаном	мг/дм ³
24	Циклогексанооксим	мг/дм ³
VIII 01	Нитробензол	мг/дм ³
02	Фурфурол	мг/дм ³
03	Бромирующие вещества	мг/дм ³
04	Амины	мг/дм ³
05	Стирол	мг/дм ³
06	Скоим	мг/дм ³
07	Активный хлор	мг/дм ³
08	Хлоропоглощаемость	мг/дм ³
09	ДДТ (<i>п.п'</i> -ДДТ)	мг/дм ³
10	Колититр	
11	Число колоний	
12	Гептахлорциклогексан (ГХЦГ)	мкг/дм ³
13	Водорастворимый сульфатный лигнин	мг/дм ³
14	Протолигнин	мг/дм ³
15	Гексахлоран (α -ГХЦГ)	мкг/дм ³
16	Дильдрин	мкг/дм ³
17	Лигносульфонат	мг/дм ³
18	Севин	мкг/дм ³
19	Линдан (γ -ГХЦГ)	мкг/дм ³
20	ДДТ (<i>о, п</i> -ДДТ + <i>п, п</i> -ДДД)	мкг/дм ³
21	Редуцирующие сахара	мг/дм ³
22	Ялан	мкг/дм ³
23	Метафос	мкг/дм ³
24	Бутифос	мкг/дм ³

Таблица 1

Факторы формирования химического состава природных вод

Виды природных вод	Прямые факторы формирования	Результаты действия прямых факторов на состав воды	Косвенные факторы (условия) формирования	Результат воздействия косвенных факторов на состав воды
Атмосферные осадки (дождь, снег, иней, град)	Почвы, породы (золовая эрозия), растения, соли солончаков. солонцов, соляные озера, соли с поверхности льда, вынос солей с водной поверхностью, деятельность человека, космическая пыль, разряд атмосферного электричества (оксиды азота), вулканические газы, пыль	Переход в растворимое состояние солей: поступление в атмосферу и образование в ней твердых и жидких аэрозолей и газов	Климат	Обогащение атмосферных осадков химическими веществами в различных концентрациях в зависимости от климатических условий и интенсивности антропогенного воздействия в регионе
Поверхностные воды суши (реки, ручьи, озера, болота)	Атмосферные осадки, почвы, породы, растения, подземные воды, сточные воды (промышленные, сельскохозяйственные, хозяйственно-бытовые)	Поступление химических веществ в различных формах: взвешенные, коллоидные, истинно растворенные (ионы, комплексные соединения, недиссоциированные соединения)	Климат, рельеф, растительность, водный режим	Дифференциация поступления химических веществ в поверхностные воды в пространстве (географическая, климатическая зональность) и во времени (гидрохимический режим)
Подземные воды (зона активного водообмена, зона затрудненного водообмена, зона относительно застойных вод)	Поверхностные воды, почвы, породы, физические химические процессы (растворение — осаждение, сорбция — десорбция и др.)	Поступление химических веществ в растворенной форме, осаждение в результате физико-химических процессов	Климат, рельеф, геологические условия, глина залегания, условия температуры и давления. Происхождение вод (ювенильные, фильтрационные)	Изменение химического состава воды как по концентрации (минерализации), так и по соотношению компонентов (относительный состав)

Таблица 2

Генетические циклы, природная обстановка и типы подземных вод [24]

Генетический цикл	Тип круговорота	Природная обстановка	Гидродинамический режим	Характер водообмена	Тип подземных вод	Преобладающий ионно-солевой состав	Общая минерализация, ‰
Инфильтрационный	Гидрологический	Зона гипергеза: районы гумидного климата	Инфильтрационный	Весьма интенсивный и интенсивный	Грунтовые воды (включая воды зоны аэрации) выщелачивания: платформенных образований складчатых сооружений	$\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$	<1,0 <0,5
		районы развития многолетней мерзлоты	От интенсивного до затрудненного	Подземные воды вымораживания: надмерзлотные межмерзлотные подмерзлотные таликов	Подземные воды вымораживания: надмерзлотные межмерзлотные подмерзлотные таликов	$\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$	Редко до 30 До 100 До 100

Гинетический цикл	Тип круговорота	Природная обстановка	Гидродинамический режим	Характер водообмена	Тип подземных вод	Преобладающий ионно-солевой состав	Общая минерализация, %
Седиментационный	Геологический (седиментационный цикл)	Зона среднетемпературного эпигенеза, термометаморфизма и гидротермальной деятельности	Элизийский и Ойский	Активный по зонам разломов и тектонических нарушений	напорные воды горно-складчатых сооружений азотные термы углекислые термы метановые термы	$\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$	0,2—1,0 1,0—9,0 1,0—5,0
		Зона седиментации, диагенеза и катагенеза		Загруженный	Артезианские воды бассейнов нормальной и пониженной солености: слабой степени метаморфизации сильной степени метаморфизации	$\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$	10—35 35—80
Вулканогенно-гидротермальный	Геологический (метаморфогенно-магматический)	Зона галогенеза, диагенеза и катагенеза	Глубинный	Весьма затрудненный	Артезианские воды бассейнов соленосных формаций: слабометаморфизованные высокометаморфизованные	$\text{Cl}^- - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ $\text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+}$	300—400 >400
		Зона регионально-гидротермальных и магматических процессов		Активный по зонам разломов и жерлам вулканов	Глубинные воды (вулкано-генные и метаморфогенные, смешанные с инфильтрованными): сероводородно-углекислые азотно-углекислые углекисло-водородные азотно-углекислые и др.	$\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Na}^+$ $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$	5,0—40 1,0—10 1,0—20 0,5—10

Таблица 3

Растворимость некоторых газов (мг/дм³) при различной температуре и парциальном давлении $101,3 \cdot 10^3$ Па (коэффициент К)

T °C	O ₂	CO ₂	H ₂ S	T °C	O ₂	CO ₂	H ₂ S
0	69,5	3350	7030	18	45,1	1790	4090
2	65,8	3090	6590	20	43,4	1690	3930
4	63,3	2870	6180	25	39,3	1450	3430
6	59,2	2680	5790	30	35,9	1250	—
8	56,3	2490	5440	35	33,1	1110	—
10	53,7	2320	5110	40	30,8	974	—
12	51,3	2170	4820	45	28,6	862	—
14	49,1	2030	4560	50	26,6	762	—
16	47,0	1900	4310				

Таблица 4

Подкисление вод пресноводных озер Скандинавии и Северной Америки [69]

Район исследований	Число озер	рН воды		
		ранние исследования (годы)	современные данные (годы)	среднее изменение в год
Скандинавия				
Центральная Норвегия	10	$7,3 \pm 0,8$ (1941)	$5,8 \pm 0,7$ (1975)	-0,05
Западное побережье Швеции	6	$6,6 \pm 0,2$ (1933—1936)	$5,4 \pm 0,8$ (1971)	-0,03
Западная часть центральной Швеции	8	$6,8 \pm 0,4$ (1942—1949)	$5,6 \pm 0,9$ (1971)	-0,04
	5	$6,3 \pm 0,3$ (1937—1948)	$4,7 \pm 0,2$ (1973)	-0,06
Южная часть центральной Швеции	5	$6,2 \pm 0,2$ (1933—1948)	$5,5 \pm 0,7$ (1973)	-0,03
Южная часть Швеции	51	$6,76 \pm 0,14$ (1935)	$6,23 \pm 0,44$ (1971)	-0,015
Северная Америка				
Горы Ля Клок (Онтарио, Канада)	7	$6,3 \pm 0,7$ (1961)	$4,9 \pm 0,5$ (1972—1973)	-0,06
Северная часть гор Ля Клок	7	$6,6 \pm 0,8$ (1951)	$5,9 \pm 0,7$ (1971)	-0,07
Горы Адирондак (штат Нью-Йорк)	8	$6,5 \pm 0,6$ (1930—1938)	$4,8 \pm 0,2$ (1969—1975)	-0,05

Таблица 5

Содержание анионов в воде озер из районов с кислотными ($\text{pH} < 4,5$) и умеренно кислотными ($\text{pH} > 4,8$) дождями, количество вещества эквивалентов/дм³ [69]

Район исследований	Число	pH воды	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
Районы с кислотными дождями						
Южная Норвегия	26	4,76	$\frac{11 \pm 26}{11}$	$\frac{71 \pm 45}{0}$	$\frac{100 \pm 23}{92}$	$\frac{4 \pm 2}{4}$
Западное побережье Швеции	12	4,37	$\frac{0}{0}$	$\frac{440}{0}$	$\frac{200}{155}$	$\frac{8}{8}$
Западная часть центральной Швеции	4	4,66	—	$\frac{170 \pm 90}{0}$	$\frac{200 \pm 70}{180}$	$\frac{19 \pm 4}{19}$
Горы Ля Клок (Онтарио, Канада)	4	4,7	$\frac{0}{0}$	$\frac{22 \pm 6}{0}$	$\frac{290 \pm 40}{290}$	—
Окрестности Садбери (Онтарио, Канада)	4	4,5	$\frac{8 \pm 2}{8}$	$\frac{50 \pm 20}{0}$	$\frac{800 \pm 290}{800}$	—
Районы с умеренно кислотными дождями						
Запад центральной Норвегии	23	5,2	$\frac{13 \pm 8}{13}$	$\frac{46 \pm 8}{0}$	$\frac{33 \pm 8}{30}$	$\frac{5 \pm 2}{5}$
Район экспериментальных озер Канады	40	5,6—6,7	$\frac{60}{60}$	$\frac{40}{0}$	$\frac{60}{55}$	$\frac{1,5}{1,5}$

Примечание. В числителе — средние данные для групп озер, в знаменателе — избыточный сульфат, рассчитанный по отношению $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, в морской воде.

Таблица 6

Многолетние изменения концентраций главных ионов в водах некоторых крупных рек мира, мг/дм³ (по Мейбеку [61] с изменениями)

Река	Годы	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Миссисипи	1905	34,0	8,9	11,0	2,8	116	25,5	106,3
	1965—1967	39,0	10,7	17,0	2,8	118	50,3	19,3
Святого Лаврентия	1890	30,0	6,0	5,5	1,4	101	14,0	7,5
	1968	40,0	8,1	12,6	1,4	113	19,4	27,5
Рейн	1875	50,0	—	5,0	5,0	175	35,0	20,0
	1971—1972	100	—	120	8,5	150	96,0	133
Сена	1848	74,0	4,0	7,3	2,2	202	21,8	7,5
	1976	97,0	9,5	39,7	6,9	294	75,0	40,0
Одер	1863—1907	42,0	6,3	3,8	2,1	—	18,5	4,9
	1971	65,0	7,5	44,0	17,4	—	58,0	61,0

Таблица 7

Характеристика многолетних изменений концентраций главных ионов, минерализации и водного стока некоторых рек СССР, % [40]

Река — пункт	Период наблюдений, годы	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Лена — с. Кюсюр	1953—1980	-17 ± 22	-31 ± 20
Обь — г. Салехард	1955—1980	-9 ± 19	-27 ± 23
Енисей — г. Игарка	1952—1980	-21 ± 12	27 ± 23
Северная Двина — с. Усть-Пинега	1949—1975	-15 ± 17	-11 ± 24
Мезень — д. Малонисогорская	1949—1976	12 ± 22	-23 ± 55
Амур — г. Комсомольск	1950—1979	-9 ± 9	46 ± 25
Печора — с. Усть-Цильма	1948—1980	3 ± 19	-21 ± 44
Южный Буг — с. Александровка	1949—1975	12 ± 14	17 ± 30
Терек — ст. Каргалинская	1937—1980	9 ± 12	49 ± 23
Волга — с. Верхнелебяжье	1946—1980	38 ± 12	46 ± 19
Днестр — г. Бендеры	1955—1980	5 ± 18	54 ± 33
Онега — с. Порог	1955—1976	53 ± 37	27 ± 71
Днепр — г. Киев	1946—1975	8 ± 12	61 ± 26
Амударья — с. Кзыл-Джар	1955—1975	34 ± 15	68 ± 47
Западная Двина — г. Даугавпилс	1946—1983	17 ± 11	30 ± 16
Дон — г. Аксай	1949—1980	51 ± 17	129 ± 34
Сырдарья — г. Казалинск	1950—1974	31 ± 18	175 ± 43
Кура — с. Сальяны	1946—1980	25 ± 18	164 ± 55

* $P \leq 10$ — нет оснований говорить об антропогенном воздействии (АВ);
 $< P \leq 90$ — сильное АВ; $P > 90$ — очень сильное АВ.

** Период наблюдений до 1984 г.

$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Σ и	W	Интегральный показатель P*
-11±60	-33±22	-50±31	0±70	-23±26	8±16	-27
9±43	-2±15	-8±28	-74±53**	-16±11**	8±18**	-15
3±26	-4±14	19±26	-10±22	-3±13	7±9	-3
115±55	-13±20	9±25	-17±30	-6±18	-21±19	10
77±55	5±24	170±70	-5±25	14±22	-5±15	27
40±43	-1±12	61±36**	117±53	3±12	-28±21	31
129±36	6±22	103±59	25±29	19±19	-6±10	33
14±35	-9±13	135±25	205±59**	22±11**	80±37**	42
81±28	7±9	61±19**	93±27**	28±11**	-31-13**	49
38±24	-2±8	71±18	282±41**	29±9**	-4±13**	59
122±57	13±15	67±30**	150±58**	45±18**	64±33**	60
208±108	30±48	115±67	93±79	51±45	-19±30	60
206±70	0±13	217±34	434±122	24±15	20±33	80
89±29	2±19	250±49**	191±49**	151±33**	-103±22**	96
444±78	2±12	289±46	609±110	25±12	-21±23	112
220±44	14±10	215±33	209±54	114±20	-3±38	114
211±67	-22±19	306±70	400±70**	166±39**	-144±22**	121
234±51	-1±10	423±47	317±95	130±18	-20-23	141

10 < P ≤ 35 — незначительное АВ; 35 < P ≤ 60 — АВ средней степени; 60 <

Таблица 8

Значения констант в уравнении Дебая—Хюккеля

Темпера- тура, °C	A	$B \cdot 10^{-8}$	$RT/(2F)$
0	0,4883	0,3241	0,025
5	0,4921	0,3249	0,026
10	0,4960	0,3258	0,027
15	0,5000	0,3262	0,028
20	0,5042	0,3273	0,029
25	0,5085	0,3281	0,030
30	0,5130	0,3290	0,031

Примечание. Значения T должны быть в кельвинах.

Таблица 9

Значения константы a для некоторых индивидуальных ионов в водных растворах [58]

$a \cdot 10^9$	Ионы
2,5	NH_4^+ , Ag^+
3,0	K^+ , Cl^- , Br^- , I^-
3,5	OH^- , F^-
4,0—4,5	Na^+ , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HSO_3^- , Hg^{2+} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}
4,5	Pb^{2+} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , MoO_4^{2-}
5,0	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+}
6,0	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{3+} , Co^{2+}
8,0	Mg^{2+}
9,0	H^+ , Al^{3+} , Cr^{3+}

Таблица 10

Некоторые константы, используемые для расчета карбонатного равновесия

Константа	Температура, °С							Литературный источник
	0	5	10	15	20	25	30	
$K_1 \cdot 10^7$	2,65	3,04	3,43	3,80	4,15	4,45	4,71	[56]
$K_2 \cdot 10^{11}$	2,36	2,77	3,24	3,71	4,20	4,59	5,13	[55]
$L_0 \cdot 10^9$, принятое:								
в СССР	6,50	6,10	5,70	5,40	5,00	4,60	4,20	[68]
за рубежом	5,50	5,18	4,84	4,51	4,17	3,84	3,51	[22]
	9,55	8,13	7,08	6,03	5,25	4,57	3,98	[57]
	4,07	3,98	3,89	3,80	3,55	3,39	2,09	[59]

Таблица 11

Перевод рН в aH^+ и обратно ($\text{pH} = 1g (1/\text{H}^+)$)[1]

Мантисса $1g \text{ pH}$	H^+	Мантисса $1g \text{ pH}$	H^+	Мантисса $1g \text{ pH}$	H^+
1	2	1	2	1	2
0,00	1,00	0,34	0,457	Q 0,67	0,214
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Примечание. Примеры пользования таблицей:

1) Найти a_{H^+} , если $pH = 8,33$.

Мантисса логарифма числа 8,33 равна 0,33. По этому значению (см. графу 1) на один по графе 2 соответствующее значение H^+ . Оно равно 0,468. Это число умножаем на 10 в степени, равной характеристике логарифма числа 8,33, но с обратным знаком, т. е. на 10^{-8} . Следовательно, $a_{H^+} = 0,468 \cdot 10^{-8}$.

2) найти pH , если $a_{H^+} = 0,123 \cdot 10^{-7}$. По коэффициенту 0,123 находим в графе мантиссу 0,91, а за характеристику принимаем показатель степени, взятый с обратным знаком, т. е. 7. Следовательно, $pH = 7,91$.

Таблица 12

Значения $\gamma_{HCO_3^-}$, $\gamma_{CO_3^{2-}}$, $\gamma_{Ca^{2+}}$, $(\gamma_{HCO_3^-})^2$ и $(\gamma_{HCO_3^-})^2 \gamma_{Ca^{2+}}$ в зависимости от ионной силы раствора μ [12]

μ	$\gamma_{HCO_3^-}$	$\gamma_{CO_3^{2-}}$	$\gamma_{Ca^{2+}}$	$(\gamma_{HCO_3^-})^2$	$(\gamma_{HCO_3^-})^2 \gamma_{Ca^{2+}}$
0,001	0,97	0,87	0,87	0,94	0,82
0,002	0,95	0,82	0,83	0,90	0,75
0,003	0,95	0,79	0,82	0,89	0,73
0,004	0,93	0,77	0,77	0,86	0,66
0,005	0,93	0,74	0,75	0,86	0,64
0,006	0,92	0,73	0,73	0,85	0,62
0,007	0,92	0,71	0,72	0,85	0,61
0,008	0,91	0,69	0,70	0,83	0,58
0,009	0,91	0,68	0,69	0,83	0,57
0,010	0,90	0,67	0,68	0,81	0,55
0,015	0,88	0,62	0,64	0,78	0,49
0,020	0,87	0,58	0,60	0,76	0,46
0,025	0,85	0,55	0,57	0,72	0,41
0,030	0,84	0,53	0,55	0,71	0,39
0,400	0,83	0,49	0,52	0,69	0,36
0,050	0,81	0,46	0,49	0,66	0,32

ПРИЛОЖЕНИЕ К ГЛАВЕ 8

Таблица 1

Значения функции $\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp(-t^2/2) dt$

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	0,0000	0040	0080	0120	0160	0199	0239	0279	0319	0359
0,1	0398	0438	0478	0517	0557	0596	0636	0675	0714	0753
0,2	0793	0832	0871	0910	0948	0987	1026	1064	1103	1141
0,3	1179	1217	1255	1293	1331	1368	1406	1443	1480	1517
0,4	1554	1591	1628	1664	1700	1736	1772	1808	1844	1879
0,5	1915	1950	1985	2019	2054	2088	2123	2157	2190	2224
0,6	2257	2291	2324	2357	2389	2422	2454	2486	2517	2549
0,7	2580	2611	2642	2673	2703	2734	2764	2794	2823	2852
0,8	2881	2910	2939	2967	2995	3023	3051	3078	3106	3133
0,9	3159	3186	3212	3238	3264	3289	3315	3340	3365	3389
1,0	3413	3437	3461	3485	3508	3531	3554	3577	3599	3621
1,1	3643	3665	3686	3708	3729	3749	3770	3790	3810	3830
1,2	3849	3869	3888	3907	3925	3944	3952	3980	3997	4015
1,3	4032	4049	4066	4082	4099	4115	4131	4147	4162	4177
1,4	4192	4207	4222	4236	4251	4265	4279	4292	4306	4319
1,5	4332	4345	4357	4370	4382	4394	4406	4418	4429	4441
1,6	4452	4463	4474	4484	4495	4505	4515	4525	4535	4545
1,7	4554	4564	4573	4582	4591	4599	4608	4616	4625	4633
1,8	4641	4649	4656	4664	4671	4678	4686	4693	4699	4706
1,9	4713	4719	4726	4732	4738	4744	4750	4756	4761	4767
2,0	47725	47778	47831	47882	47932	47981	48030	48077	48124	48169
2,1	48214	48257	48300	48341	48382	48422	48461	48500	48537	48574
2,2	48610	48645	48679	48713	48746	48778	48806	48840	48870	48899
2,3	48928	48956	48983	49010	49036	49061	49086	49111	49135	49158
2,4	49180	49202	49224	49245	49266	49286	49305	49324	49343	49361
2,5	49379	49396	49413	49430	49446	49461	49477	49492	49506	49520
2,6	49534	49547	49560	49573	49585	49597	49609	49621	49632	49643
2,7	49653	49664	49674	49683	49693	49702	49711	49720	49728	49736
2,8	49744	49752	49760	49767	49774	49781	49788	49795	49801	49807
2,9	49813	49819	49825	49831	49836	49841	49846	49851	49856	49861
3	0,49865	49903	49931	49952	49966	49977	49984	49989	49993	49995
4,0	0,499968									
4,5	0,499997									
5,0	0,49999997									

Таблица 2

Коэффициенты шероховатости ($n_{ш}$) открытых русел, по М. Ф. Срибному

Характер ложа	$n_{ш}$
Реки в весьма благоприятных условиях (чистое прямое ложе со свободным течением, без обвалов и глубоких промоин)	0,025
Реки в благоприятных условиях течения	0,03
Реки в сравнительно благоприятных условиях течения, но с некоторыми количеством камней и водорослей	0,035
Реки, имеющие сравнительно чистые русла, извилистые с некоторыми неправильностями в направлении струй или же прямые, но с неправильностями в рельефе дна (отмели, промоины, местами камни); некоторое увеличение количества водорослей	0,04
Русла (больших и средних рек) значительно засоренные, извилистые и частично заросшие, каменистые с беспокойным течением. Поймы больших и средних рек сравнительно разработанные, покрытые нормальным количеством растительности (травы, кустарник)	0,05
Порожистые участки равнинных рек. Галечно-валунные русла горного типа с неправильной поверхностью водного зеркала. Сравнительно заросшие, неровные, плохо разработанные поймы рек (промоины, кустарники, деревья с наличием заводей)	0,067
Реки и поймы весьма заросшие (со слабым течением) с большими глубокими промоинами. Валунные, горного типа русла с бурным пенистым течением, с изрытой поверхностью водного зеркала (с летящими вверх брызгами воды)	0,08
Поймы такие же, как предыдущей категории, но с сильно неправильным течением, заводями и пр. Горно-водопадного типа русла с крупновалунным строением ложа; перекаты ярко выражены; пенистость настолько сильна, что вода, потеряв прозрачность, приобретает белый цвет; шум потока доминирует над всеми остальными звуками, делает разговор затруднительным	0,1
Характеристика горных рек примерно такая же, как у рек предыдущей категории. Реки болотного типа (заросли, кочки, во многих местах почти стоячая вода и пр.). Поймы с очень большими мертвыми пространствами, с местными углублениями, озерами и пр.	0,133

Таблица 3

Значения коэффициента шероховатости нижней поверхности льда n_d [24]

№ п/п	Период от начала ледостава	n_d
1	Первые 10 сут (первая—вторая декада декабря)	0,15—0,05
2	10-е—20-е сут (последняя декада декабря и начало января)	0,1—0,04
3	20-е—60-е сут (середина января — первая декада февраля)	0,05—0,03
4	60-е—80-е сут (конец февраля — начало марта)	0,04—0,015
5	80-е—110-е сут (март)	0,025—0,01

Примечание. Для речных бьефов, где вода находится в подпоре, данные п. 1 и 2, отвечающие рекам в бытовых условиях, следует уменьшать на 15%, данные п. 3 и 4 — на 35%.

Таблица 4

Зависимость нормальной концентрации растворенного в воде кислорода c_T от температуры, мг/дм³

Температура, °С	c_T	Температура, °С	c_T
0—3	14	14—19	10
4—6	13	20—25	9
7—10	12	25—30	8
11—13	11		

Таблица 5

Значения коэффициента реаэрации K_2 [24], сут

Характеристика водотоков	Температура водотока, °С					
	5	10	15	20	25	30
Слабопроточные или с почти стоячей водой	—	—	0,25	0,34	—	—
Со скоростью течения:						
малой	0,37	0,39	0,43	0,46	0,49	0,54
большой	0,87	0,98	1,06	1,15	1,24	1,35
Малые с большой скоростью течения	—	1,57	1,70	1,84	1,99	2,15

Таблица 6

Классификация водотоков по размеру и водности [10]

Размер реки	Площадь водосбора, км ²	Расход воды, м ³ /с
Малая	2000	5
Средняя	2000—50000	5—100
Большая	50000	100

Таблица 7

Ориентировочные значения коэффициентов скорости самоочищения речной воды K от некоторых загрязняющих веществ (K), сут.

Вещества и показатели химического состава воды	Температура воды, °C		
	<15	10-15	>10
Аммонийные ионы (NH_4^+)	2,7	1,8	0,9
Медь	1,8	1,2	0,6
БПК ₅	1,5	1,0	0,5
СПАВ	0,9	0,6	0,3
БПК _{полн}	0,7	0,5	0,2
Фенолы	0,6	0,4	0,2
Цинк	0,6	0,3	0,1
ХПК	0,3	0,2	0,1
Нефтепродукты	0,3	0,2	0,02
Железо	0,3	0,2	0,1
Никель	0,3	0,2	0,1
Хром	0,3	0,2	0,1
Фосфорорганические пестициды	0,09	0,06	0,04
Хлорорганические пестициды	0,02	0,01	0,01

Примечание. Использование для прогностических расчетов приведенных в табл. 7 значений K целесообразно с того момента, когда в зоне загрязненных водных масс реки будет выполняться условие $c_{\text{макс}} \leq 0,1 c_{\text{ст}}$.

Таблица 8

Значения критерия Стьюдента при доверительной вероятности $P=95\%$ (t_{Pf})

Число членов ряда	t_{Pf}	Число членов ряда	t_{Pf}	Число членов ряда	t_{Pf}
2	12,71	11	2,23	21	2,09
3	4,30	12	2,20	23	2,07
4	3,18	13	2,18	25	2,06
5	2,79	14	2,16	27	2,06
6	2,57	15	2,15	29	2,05
7	2,45	16	2,13	30	2,04
8	2,37	17	2,12	40	2,02
9	2,31	18	2,11	60	2,00
10	2,26	19	2,10	120	1,98
		20	2,09		

Таблица 13

Минерализация коллекторных вод и вынос солей с 1 га для некоторых оросительных систем [26]

Район исследований	Минерализация коллекторных вод, ‰	Вынос солей, т/(га·год)
Вахшская долина, Таджикская ССР	1,4—4,9	25
Ташкентская область	1,4—2,4	219
Голодная степь, Узбекская ССР	3,0—12,0	24—557
Центральная мелиоративная станция, Узбекская ССР	6,8—14,2	26
Арысь-Туркестанская система, Казахская ССР . .	—	70—234
Мугано-Сальянский массив, Азербайджанская ССР	25—30	57
Гудермесская система, Северный Кавказ	0,5—7,2	1,0—6,8
Нижне-Донская система, Северный Кавказ	0,3—11,0	3,1—5,1
Азовская система, Северный Кавказ	1,8—6,1	7,4—10,9
Пролетарская система, Северный Кавказ	0,5—25	23,1—40,1
Петровско-Анастасиевская система, Северный Кавказ	0,7—14,5	21,0—33,0
Старо-Теречная система, Дагестан	4,0—7,2	200
Терско-Кумская система, Северный Кавказ	0,9—4,4	3,2—8,8

Таблица 14

Вынос азота и фосфора с 1 га сельскохозяйственных угодий в различных физико-географических условиях [1, 2, 7, 8, 11, 13, 25, 35]

Район исследований	Физико-географическая зона	Почвы	Преобладающая культура	Вынос, кг/га	
				азот	фосфор
Ростовская область	Степная	Орошаемые площади	Рис	2,2—22,5	0,17—1,10
			Черноземы предкавказские, южные	1,0—3,5	0,04—1,36
Дагестан	"	Лугово-черноземные	Рис	20,5	0,50
Ставропольский край	"	Луговые, солончаковые	Виноград	4,5—10,5	0,03—0,04
Голодная степь, Узбекская ССР	Полупустынь	То же	Хлопок	9,1	0,04
Ташкентская область	"	Сероземы, солончаки	"	3,05—7,50	—
Краснодарский край	Степная	Луговые	Рис	9,0—13,0	0,22
Псковская область	Лесная	Неорошаемые земли			
		Дерново-подзолистые	Озимая рожь	1,04	0,36
Новгородская область	"	Супесчаные, суглинистые	Травы	3,98	0,09
		Дерново-подзолистые	Луг	0,30	—
		Каштановые	Пашня	2,0	0,20
Ростовская область	Степная	Каштановые	Зерновые	2,0	0,03

Таблица 15

Вынос азота и фосфора с поверхностным и дренажным стоком с мелиорированных земель, % внесенного количества (по данным ЦНИИКИВРА)

Возделываемая культура	Почва	Поверхностный сток		Дренажный сток	
		азот	фосфор	азот	фосфор
Зерновые и овощи	Суглинок	6,2	1,0	3,5	0,5
	Супесь	9,8	1,0	8,5	0,5
Многолетние травы	Суглинок	0,3	1,0	0,6	0,5
	Супесь	0,3	1,0	0,5	0,5

Таблица 16

Вынос пестицидов с поверхностным стоком в различных физико-географических условиях (верхний предел изменений) [27]

Единица измерения	Гексахлорциклогексан	Метафос	Хлорофос + ДД + ДФ
Степная зона			
г/га	4,70	35,52	144,8
% внесенного количества	0,04	2,29	1,80
Лесостепная зона			
г/га	0,31	—	—
% внесенного количества	0,001	—	—
Зона смешанных лесов			
г/га	0,81	91,5	350,0
% внесенного количества	0,007	6,10	4,30

Таблица 17

Возможный средний годовой вынос пестицидов с сельскохозяйственных угодий [4]

Бассейн реки	Пестициды, т	
	хлорорганические	фосфорорганические
Днепр	300	100
Дон	320	150
Днестр	100	80
Южный Буг	100	60

Таблица 18

Количество загрязняющих веществ в отходах от одного животного, кг/сут [9]

Вид скота	Твердые частицы	БПК	Азот	Фосфор
Мясной и молочный	4,53	0,45	0,14—0,18	0,05
Свиньи	0,40	0,11	0,03	0,01

Таблица 19

Количество органических и биогенных веществ, поступающих в воду за год из 1 т сухой древесины, кг [30]

ХПК	NH_4^+	NO_3^-	$\text{P}_{\text{мин}}$	$\text{P}_{\text{общ}}$	$\text{N}_{\text{орг}}$
16,4	0,38	0,08	0,18	0,42	1,4

Таблица 20

Показатели безвозвратного водопотребления и водоотведения, м³/кВт·ч электроэнергии [3]

Система охлаждения	Безвозвратное водопотребление	Водоотведение
Оборотная с водохранилищем-охладителем	1,49	0,61
Оборотная с градирнями	1,62	0,70

НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ В ОБЛАСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ О КАЧЕСТВЕ ВОДЫ, ТРЕБОВАНИЙ ПО КОНТРОЛЮ И ОХРАНЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Временные методические указания гидрометеорологическим станциям и постам по отбору, подготовке проб воды и грунта на химический и гидробиологический анализ и проведению анализа первого дня/Гидрохимический институт. — М.: Гидрометеиздат, 1983. — 23 с.

Временные методические указания по организации и проведению наблюдений за загрязнением рек стоками, отводимыми с сельскохозяйственных угодий, и оценки выноса ими солей, удобрений и пестицидов/Гидрохимический институт. — Л.: Гидрометеиздат, 1981. — 40 с.

Временные методические указания по проведению расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков/Гидрохимический институт. — Л.: Гидрометеиздат, 1983. — 50 с.

ГОСТ 8.505—84. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб веществ и материалов. — Введ. 01.01.86. — 16 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.0.0.01—76 (СТ СЭВ 1364—78). Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные положения. — Введ. 01.01.77. — 4 с. — Группа Т58.

ГОСТ 17.0.0.02—79. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения. — Введ. 01.01.82. — 2 с. — Группа Т58.

ГОСТ 17.1.1.01—77 (СТ СЭВ 3544—82). Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. — Введ. 01.07.78. — Переизд. Апрель 1984 с изм. № 1. — 13 с. Группа Т00.

ГОСТ 17.1.1.02—77. Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов. — Введ. с 01.07.78 до 01.07.88. — Переизд. Октябрь 1979. — 19 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.1.03—86 (СТ СЭВ 5182—85). Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользований. — Взамен ГОСТ 17.1.1.03—78; Введ. 01.07.86. — 12 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.1.04—80. Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования. — Введ. 01.07.81. — 6 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.2.04—77. Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов. — Введ. с 01.07.78 до 01.01.89. — 17 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.01—76. Охрана природы. Гидросфера. Правила охраны водных объектов при лесосплаве. — Введ. с 01.01.78 до 01.01.88. — 3 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.02—77. Охрана природы Гидросфера. Правила охраны вод от загрязнения при бурении и освоении морских скважин на нефть и газ. — Введ. с 01.01.78 до 01.01.88. — 5 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.03—77 (СТ СЭВ 1924—79). Охрана природы. Гидросфера. Правила выбора и оценки качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. — Взамен ГОСТ 2761-57. Введ. с 01.07.78 до 01.01.86. — 12 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.04—82 (СТ СЭВ 3077—81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения пестицидами. — Введ. 01.01.83. — 7 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.05—82 (СТ СЭВ 3078—81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. — Введ. 01.01.83. — 2 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.06—82 (СТ СЭВ 3079—81). Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод. — Введ. 01.01.83. — 2 с. Группа Т58.

ГОСТ 17.1.3.07—82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. — Введ. с 01.01.83 до 01.01.90. — 12 с. Группа Т58.

- ГОСТ 17.1.3.08—82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.— Введ. 01.01.83.— 8 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.4.01—80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.— Введ. 01.01.83.— 3 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.5.01—80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.— Введ. с 01.01.82 до 01.01.89.— 4 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.5.02—80. Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов.— Введ. 01.01.82.— 6 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.5.04—81. Охрана природы. Гидросфера. Приборы для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические требования.— Введ. с 01.01.84 до 01.01.89.— 6 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.5.05—85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.— Введ. 01.07.86.— 15 с. Группа Т58.
- ГОСТ 17.1.5.3—81. Охрана природы. Гидросфера. Анализаторы общего органического углерода в природных водах. Общие технические требования.— Введ. с 01.01.83 до 01.01.88.— 6 с. Группа Т58.
- ГОСТ 3351—74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.— Взамен ГОСТ 3351—46; Введ. с 01.07.75 до 01.07.90.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа. М., 1984, с. 171—177. Группа Н09.
- ГОСТ 4011—72. Вода питьевая. Методы определения содержания общего железа.— Взамен ГОСТ 4011—48; Введ. с 01.01.74 до 01.01.92.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа. М., 1984, с. 63—69. Группа Н09.
- ГОСТ 4151—72. Вода питьевая. Методы определения общей жесткости.— Взамен ГОСТ 4151—48; Введ. с 01.01.74 до 01.01.89.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа. М., 1984, с. 47—56. Группа Н09.
- ГОСТ 4245—72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.— Взамен ГОСТ 4245—48; Введ. с 01.01.74 до 01.01.90.— 6 с. Группа Н09.
- ГОСТ 18301—72. Вода питьевая. Метод определения содержания остаточного озона.— Введ. с 01.01.74 до 01.01.89.— 4 с. Группа Н09.
- ГОСТ 18308—72. Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена.— Введ. с 01.01.74 до 01.01.89.— 4 с. Группа Н09.
- ГОСТ 18451—73 и др. Океанология. Термины и определения: [Сборник] — Введ. с 01.07.74 до 01.01.88.— Содерж.: ГОСТ 18451—73 — ГОСТ 18458—73.— 63 с. Группа Т00.
- ГОСТ 18913—73. Вода питьевая. Метод определения содержания стронция.— Введ. с 01.07.74 до 01.01.88.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа. М., 1984, с. 91—97. Группа Н09.
- ГОСТ 18921—73. Вода питьевая. Метод определения содержания урана.— Введ. с 01.07.74 до 01.01.88.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа.— М., 1984, с. 120—125. Группа Н09.
- ГОСТ 18963—73. Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа.— Взамен ГОСТ 5215—50 и ГОСТ 5216—50; Введ. с 01.07.74 до 01.07.89.— В кн.: Вода питьевая. Методы анализа, М., 1984, с. 140—159. Группа Н09.
- ГОСТ 19179—73. Гидрология суши. Термины и определения.— Введ. 01.01.75.— 34 с. Группа Т00.
- ГОСТ 23268.0—78 и др. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы анализа: [Сборник].— Введ. с 01.01.80 до 01.01.90.— Содерж.: ГОСТ 23268.0—78 — ГОСТ 23268.18—78.— 94 с. Группа Р19.
- ГОСТ 24481—80. Вода питьевая. Отбор проб.— Взамен ГОСТ 4979—49 в части отбора проб питьевой воды; Введ. с 01.01.82 до 01.01.92.— 4 с. Группа Н09.
- ГОСТ 24849—81. Вода питьевая. Полевые методы санитарно-микробиологического анализа.— Введ. с 01.07.82 до 01.07.90.— 18 с. Группа Н09.
- ГОСТ 24902—81, ГОСТ 1030—81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Полевые методы анализа.— Введ. с 01.01.83 до 01.01.88.— 22 с. Группа Н09.

ГОСТ 25150—82 (СТ СЭВ 2085—80). Канализация. Термины и определения.— Введ. 01.07.83.— 9 с. Группа Т00.

ГОСТ 25151—82 (СТ СЭВ 2084—80). Водоснабжение. Термины и определения.— Введ. 01.07.83.— 6 с. Группа Т00.

ГОСТ 25855—83 (СТ СЭВ 3546—82, СТ СЭВ 3547—82). Уровень и расход поверхностных вод. Общие требования к измерению.— Введ. 01.01.84.— 3 с. Группа Т32.

Инструкция по внутрилабораторному контролю качества анализа химического состава вод.— Ростов н/Дон: Изд. Гидрохим. ин-та, Новочеркас. политехн. ин-та, 1980.— 19 с.

Материалы совещания руководителей водохозяйственных органов стран—членов СЭВ. Ч. 1. Методы химического анализа вод.— М.: Изд. СЭВ, 1977.— 830 с.

Методические указания по ведению Государственного водного кадастра. Разд. 1. Поверхностные воды. Вып. 4. Составление и подготовка к печати изданий серии 3 «Многолетние данные». Ч. 1. Многолетние данные о режиме и ресурсах поверхностных вод суши/Государственный гидрологический институт.— Л.: Гидрометеиздат, 1981.— 80 с.

Методические указания по ведению Государственного водного кадастра. Разд. 1. Поверхностные воды. Вып. 6. Подготовка и перфорация первичных данных. Ч. 1. Реки и каналы.— Обнинск: Изд. ВНИИГМИ—МЦД, 1980.— 114 с.

Методические указания управлениям Госкомгидромета. Методические указания по организации и проведению наблюдений и контроля за загрязнением поверхностных вод суши в системе Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязнением объектов окружающей среды (ОГСНК)/Гидрохим. ин-т.— Л.: Гидрометеиздат, 1977.— 59 с.

Методические указания. Авиационные наблюдения и контроль над загрязненностью вод суши и морей/Ленинградская гидрометобсерватория.— Л.: Гидрометеиздат, 1975.

Методические рекомендации по пересчету суммы натрия и калия из мг-экв/л в мл/л при анализе речных вод.— Новочеркасск: Изд. Гидрохим. ин-та, 1977.— 9 с.

МИ 858—85. Методические указания. Метрологическое обеспечение контроля состояния окружающей среды. Аттестованные смеси веществ. Основные положения. Введ. 01.01.86.— Свердловск: Изд. Свердл. фил. ВНИИМ, 1985.— 10 с.

РД 52.24.51—85. Временные методические указания. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержания компонентов проб вод. Введ. 01.04.86.— Л.: Гидрометеиздат, 1986.— 79 с.

РД 50—194—80. Методические указания. Аттестация аналитических лабораторий, предприятий и организаций. Основные положения.— Введ. 01.07.80.— 15 с.

РД 50—221—80. Методические указания. Порядок разработки методик выполнения измерений, используемых при контроле качества природных сред, состава выбросов в атмосферу и сточных вод.— Введ. 01.01.82.— 6 с.

РД 50—280—81. Методические указания. Требования к содержанию и изложению раздела «Охрана природы» в стандартах и технических условиях.— Введ. 01.01.83.— 5 с.

РД 50—385—83. Методические указания. Требования к построению, содержанию и изложению стандартов на методы анализа состава и свойств вод.— Введ. 01.01.84.— 9 с.

РД 50—387—83. Методические указания. Приборы для контроля содержания органического углерода в природных и сточных водах. Методы и средства поверки.— Введ. 01.07.84.— 7 с.

РД 52.07.27—84. Система метрологического обеспечения Госкомгидромета. Аттестация методик выполнения наблюдений и измерений, производимых на сети станций Госкомгидромета. Организация и порядок проведения.— Введ. 01.07.85.— М.: Гидрометеиздат, 1985.— 16 с.

РД 52.07.28—84. Система стандартизации Госкомгидромета. Инструкция. Порядок разработки, утверждения и регистрации руководящих документов.— Введ. 01.12.84.— М.: Гидрометеоздат, 1985.— 28 с.

РД 52.08.18—84—РД 52.08.25—84. Охрана природы. Гидросфера. Методические указания. Правила ведения учета поверхностных вод.— Л.: Гидрометеоздат, 1984.— 130 с.

РД 52.14.10—83. Автоматизированные измерительно-информационные системы наблюдения и контроля природной среды. Организация и порядок создания.— Введ. 01.01.84.— 130 с.— (Система стандартизации Госкомгидромета).

РД 52.19.47—85. Инструкция по оценке гидрометеорологических наблюдений и работ.— Введ. 01.10.85.— М.: Гидрометеоздат, 1985.— 47 с.— (Система стандартизации Госкомгидромета).

РД 52.24.66—86. Методические указания. Система контроля точности результатов измерений показателей загрязненности контролируемой среды.— Введ. 01.01.87.— Л.: Гидрометеоздат, 1986.— 30 с.

РД 54.14.43—85. Методические указания по оценке технического уровня и качества изделий, разрабатываемых и изготавливаемых в системе Госкомгидромета.— Введ. 01.07.85.— Обнинск; ВНИИГМИ—МЦД, 1985.— 70 с.

Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений/Под ред. В. А. Абакумова.— Л.: Гидрометеоздат, 1983.— 239 с.

Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. С. Г. Орадовского/ГОИН.— Л.: Гидрометеоздат, 1977.— 208 с.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова.— Л.: Гидрометеоздат, 1977.— 541 с.

СТ СЭВ 2260—80. Водное хозяйство. Гидротехника. Водотоки. Термины и определения.— 38 с. Группа Т00.

Типовой таблицей приборов и оборудования для производства стандартных гидрометеорологических наблюдений и контроля загрязнения природной среды.— Л.: Гидрометеоздат, 1986.— 46 с.

Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю. Ю. Лурье.— М.: Химия, 1973.— 376 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе 1

1. Алексин О. А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1970. — 443 с.
2. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. — Успехи физических наук, 1934, т. 14, № 5, с. 586—644.
3. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. — М.: Недра, 1969. — 216 с.
4. Бруевич С. В. Химия Тихого океана. — В кн.: Тихий океан. М., 1966, с. 108—116.
5. Валяшко М. Г. Основные химические типы вод и их формирование. — ДАН СССР, 1955, т. 102, № 2, с. 315—318.
6. Валяшко М. Г. Основные вопросы геохимии природных вод и работы лаборатории экспериментальной геохимии МГУ им. М. В. Ломоносова. — В кн.: Закономерности формирования химического состава природных вод. М., 1981, с. 4—31.
7. Валяшко М. Г. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфи-театра/М. Г. Валяшко, А. И. Поливанова, И. К. Жеребцова, Б. И. Меттих, Н. К. Власова. — М.: Наука, 1965 — 159 с.
8. Валяшко М. Г., Жеребцова И. К., Юдина З. Д. О связи изменения химического состава вод осадочных отложений с направлением вертикальных тектонических движений. — Вестник МГУ. Сер. геол., 1981, № 2, с. 58—74.
9. Вернадский В. И. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. — М.: ОНТИ, 1933—1936. — 562 с.
10. Ветров В. А. и др. Тяжелые металлы и микроэлементы в воде озера Байкал. — В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. лимнол. совещ. „Круговорот вещества и энергии в водоемах”. Гидрохимия и донные отложения. Вып. 5, Иркутск, 1981, с. 23—24.
11. Виноградов А. П. Образование океана. — Известия АН СССР. Сер. геол., 1967, № 1, с. 3—21.
12. Гольдберг Э. Д. Геохимия моря. — В кн.: Геохимия литогенеза: Пер. с англ. М., 1963, с. 113—124.
13. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. — М.: Наука, 1983. — 160 с.
14. Гричук Д. В. Экспериментальное исследование метаморфизации иловых вод морских осадков при сульфат-редукции. — В кн.: Закономерности формирования химического состава природных вод. М., 1981, с. 83—98.
15. Гуревич М. С., Толстихин Н. И. Схема химической классификации подземных вод. — Известия вузов. Геология и разведка, 1961, № 1, с. 83—93.
16. Девис К., Дэй Дж. Вода — зеркало науки. — Л.: Гидрометеиздат, 1964. — 20 с.
17. Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. — М.: Мысль, 1983. — 272 с.
18. Зайцев И. К. Гидрогеохимия СССР. — Л.: Недра, 1986. — 239 с.
19. Зайцев И. К., Толстихин Н. И. Закономерности распространения и формирования подземных вод. — М.: Недра, 1972. — 278 с.
20. Летников Ф. А., Кашеева Т. В., Минцис А. Ш. Активированная вода. — Новосибирск: Нука, 1976. — 135 с.

21. Овчинников А. М. Общая гидрогеология. — М.: Госгеолтехиздат, 1965. — 383 с.
22. Пиннекер Е. В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. — М.: Наука, 1966. — 332 с.
23. Посохов Е. В. Гидрохимия. — Ростов н/Дон: Изд-во РГУ, 1965. — 138 с.
24. Посохов Е. В. Общая гидрогеохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. — 359 с.
25. Садыков Ж. С., Давлетгалиева К. М. Гидрохимические классификации, графики. — Алма-Ата: Нука, 1974. — 138 с.
26. Самарина В. С. Гидрогеохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. — 359 с.
27. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 182 с.
28. Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. — М.: Изд-во АН СССР, 1948. — 106 с.
29. Хорн Р. Морская химия. — М.: Мир, 1972. — 400 с.
30. Шварцев С. А. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. — М.: Недра, 1978. — 288 с.
31. Шварцев С. Л. и др. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия. — Новосибирск: Наука, 1982. — 286 с.
32. Щербakov А. В. Гидрогеохимические карты, принципы и методы их составления. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 96 с. — Труды Лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР.
33. Frank E. S., Wen W.-Y. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solution: a suggested picture of water structure. — *Discus. Faraday Soc.*, 1957, vol. 24, N 133, 180 p.
34. Meybeck M. Concentration des aux fluviales en elements majeurs et apports en solution aux oceans. — *Rev. geol. dynam. et geogr. phys.*, 1979, vol. 21, N 3, p. 215—246.

К главе 2

1. ГОСТ 8.505—84. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб веществ и материалов.
2. ГОСТ 17.1.5.05—85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб для определения химического состава и физических свойств природных вод. — Введ. 01.07.86. — 15 с. Группа Т58.
3. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб воды: Методические указания (РД 52.24.51—85). — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 80 с.
4. Мусакин А. П., Рачинский Ф. Ю., Суглобова К. Л. Оборудование химических лабораторий: Справочник. — Л.: Химия, 1978. — 480 с.
5. Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометеиздат, 1983. — 317 с.
6. Руководство по методам химического анализа морских вод/Под ред. Г. Г. Орадовского. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 208 с.
7. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А. Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977. — 354 с.
8. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. — М.: Изд. СВЭ, 1977. — 831 с.

К главе 3

1. Белоусов А. П. и др. Экономическая эффективность получения информации автоматизированной системой контроля и регулирования качества поверхностных вод. — *Гидрохимические материалы*, 1986, т. 63, с. 61—69.
2. Белоусов А. П., Завеса М. П. Разработка перспективных направлений в создании комплексных автоанализаторов для автоматизации анализа поверхностных вод. — В кн.: Мат-лы симпоз. по теме СЭВ 11Б-06 „Совершенствование автоматического контроля качества вод и разработка автоматизированных систем управления”. Матрафюред (ВНР), 1982, с. 55—61.

3. Белоусов А. П., Завеса М. П., Геков В. Ф. Повышение эффективности дискретного контроля поверхностных вод первичными звеньями автоматизированных систем типа АНКОС-ВГ. — В кн.: Тезисы докл. VIII Всесоюз. симпозиум по современным проблемам прогнозирования контроля качества воды водоемов и озонирования (г. Таллин). Железнодорожный, 1985, с. 42—45.

4. Белоусов А. П., Страдомский В. Б. Оптимизация требований к построению единой многофункциональной автоматической станции контроля качества поверхностных вод. — Гидрохимические материалы, 1979, т. 73, с. 33—38.

5. Белоусов А. П., Страдомский В. Б., Завеса М. П. Определение основных направлений автоматизации фотометрических измерений в условиях стационарных лабораторий систем контроля вод. — Гидрохимические материалы, 1983, т. 84, с. 77—85.

6. Белоусов А. П., Минина Л. И., Завеса М. П. Организация автоматизированных поточных методов анализа поверхностных вод. — В кн.: Материалы симпозиум по теме СЭВ 11Б-06 „Совершенствование автоматического контроля качества вод и разработка автоматизированных систем управления”. Харьков, 1984, с.

7. Быстрова Л. Ф. и др. Использование ионоселективных электродов для определения ионов Cl^- , Na^+ , F^- и NO_3^- в качестве датчиков автоматических станций контроля химического состава поверхностных вод. — Гидрохимические материалы, 1979, т. 73, с. 49—59.

8. Геков В. Ф. и др. Использование гидрохимической информации, получаемой автоматизированной системой контроля загрязненности поверхностных вод, для разработки методов оперативного прогнозирования изменения качества воды. — В кн.: Тезисы докл. VII Всесоюз. симпозиум по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования (г. Таллин). Железнодорожный, 1985, с. 65—67.

9. Геков В. Ф., Карасев А. Е., Чагаева А. Х. Адаптивные методы оперативного краткосрочного прогнозирования изменений физических свойств и химического состава поверхностных вод. — В кн.: Тезисы докл. VII Всесоюз. симпозиум по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования (г. Таллин). Железнодорожный, 1985, с. 69—70.

10. Израэль Ю. А., Гасилина Н. К., Ровинский Ф. Я., Филиппова Л. М. Осуществление в СССР системы мониторинга загрязнения природной среды. — Л.: Гидрометеиздат, 1978. — 110 с.

11. Методические указания по принципам организации системы наблюдений и контроля за качеством воды водоемов и водотоков на сети Госкомгидромета в рамках ОГСНК. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 38 с.

12. Минина Л. И. и др. Автоматизация колориметрических методов для контроля показателей химического состава природных вод. — Гидрохимические материалы, материалы, 1979, т. 73, с. 45—48.

13. Назарова А. А. и др. Спектрофотометрический метод определения общего содержания органического углерода в природных водах. — В кн.: Материалы Всесоюз. науч.-техн. совещ. „Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред”. Т. 1. Ч. 2. Тбилиси, 1975, с. 261—268.

14. Никаноров А. М., Белоусов А. П. Состояние и перспективы развития средств автоматического контроля загрязнения поверхностных вод. — В кн.: Тезисы докл. II Всесоюз. науч.-техн. конф. «Проблемы разработки автоматизированных систем наблюдения, контроля и оценки состояния окружающей среды» Казань, 1983, с. 84—88.

15. Осипов В. М., Юдович Е. Е., Белова Е. Р. Определение содержания нефти и нефтепродуктов в сточных водах по УФ- и ИК-спектральным полосам. — Химия и технология топлива и масел, 1971, № 4, с. 51—52.

16. Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф. Современное состояние методики количественного определения нефтепродуктов в поверхностных водах. — В кн.: Методы анализа природных и сточных вод. М., 1977, с. 203—220.

17. Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф. ИК-спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в поверхностных водах. —

В кн.: Методы определения загрязняющих веществ в поверхностных водах. Л., 1976, с. 53—57.

18. Страдомский В. Б. Методические основы автоматизации контроля химического состава поверхностных вод. — Гидрохимические материалы, 1979, т. 73, с. 24—32.

19. Страдомский В. Б. и др. Некоторые методы и приборы для автоматизации контроля химического состава поверхностных вод. — Гидрохимические материалы, 1976, т. 63, с. 32—51.

20. Страдомский В. Б., Назарова А. А., Телегина Л. Н. Исследование светопоглощения природных вод методом УФ-спектрометрии в целях автоматизации определения в них органических веществ. — Гидрохимические материалы, 1977, т. 65, с. 102—108.

К главе 4

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1970. — 444 с.

2. Алекин О. А. Химия океана. — Л.: Гидрометеиздат, 1966. — 248 с.

3. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. — М.: Наука, 1964. — 143 с.

4. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев В. А. Руководство по химическому анализу вод суши. — Л.: Гидрометеиздат, 1973. — 270 с.

5. Бертокс П., Радд Д. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений. — М.: Мир, 1980. — 606 с.

6. Временные инструкции по гидрохимическим наблюдениям на горных и высокогорных реках. — Новочеркасск: Изд. ГХИ, 1977. — 26 с.

7. Временная инструкция по расчету выноса нефтепродуктов реками в моря, озера и водохранилища. — Новочеркасск: Изд. ГХИ, 1971. — 30 с.

8. Временные методические рекомендации по оперативному прогнозированию загрязненности рек. — Л.: Гидрометеиздат, 1971. — 103 с.

9. Временные методические указания по организации и проведению наблюдений за загрязнением рек стоками, отводимыми с сельскохозяйственных угодий, и оценке выноса ими солей, удобрений и пестицидов. — Л.: Гидрометеиздат, 1981. — 42 с.

10. Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком. — М.: Гидрометеиздат, 1983. — 32 с.

11. Временные методические указания гидрометеорологическим станциям и постам по отбору, подготовке проб воды и грунта на химический и гидробиологический анализ и проведению анализа первого дня. — М.: Гидрометеиздат, 1983. — 28 с.

12. ГОСТ 17.1.1.03—86 (СТ СЭВ 5182—85). Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользований. — Взамен ГОСТ 17.1.1.05—78; Введ. 01.07.86. — 12 с. — Группа Т58.

13. ГОСТ 17.1.1.02—77. Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов. — Введ. с 01.07.78 до 01.07.83. Продлен до 01.07.83. — 19 с. Группа Т58.

14. ГОСТ 17.1.2.04—77. Охрана природы. Гидросфера. Показатели состояния и правила таксации рыбохозяйственных водных объектов. — Введ. с 0.07.78 до 01.01.89. — 17 с. Группа Т58.

15. ГОСТ 17.1.3.03—77. Охрана природы. Гидросфера. Правила выбора и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. — Взамен ГОСТ 2761—57; Введ. с 01.07.78 до 01.01.86. — 12 с. Группа Т58.

16. ГОСТ 17.1.5.02—80. Охрана природы. Гидросфера. Гигиенические требования к зонам рекреации водных объектов. — Введ. 01.07.82. — 6 с. Группа Т58.

17. ГОСТ 17.1.5.01—80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. — Введ. 01.01.82. — 4 с. Группа Т58.

18. ГОСТ 17.1.3.07—82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля

качества воды водоемов и водотоков.— Введ. с 01.01.83, до 01.01.90.— 12 с. Группа Т58.

19. Денисова А. И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования.— Киев: Наукова думка, 1979.— 290 с.

20. Драчев С. М. Борьба с загрязнением рек, озер, водохранилищ промышленными и бытовыми стоками.— М.; Л.: Наука, 1964.— 275 с.

21. Зенин А. А. Гидрохимия Волги и ее водохранилищ.— Л.: Гидрометеоздат, 1965.— 260 с.

22. Кудряшов Г. М. Правила по технике безопасности при производстве гидрометеорологических работ.— Л.: Гидрометеоздат, 1970.— 53 с.

23. Манихин В. И., Коновалов Г. С. Изучение обмена химическими компонентами между донными отложениями и водой.— В кн.: Опыт и метод экологического мониторинга. Пуцино, 1978, с. 237—239.

24. Методические указания по организации и проведению наблюдений и контроля за загрязнением поверхностных вод суши в системе ОГСНК.— Л.: Гидрометеоздат, 1977.— 60 с.

25. Методические указания по принципам организации системы наблюдений и контроля за качеством воды водоемов и водотоков на сети Госкомгидромета в рамках ОГСНК.— Л.: Гидрометеоздат, 1984.— 40 с.

26. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами.— В кн.: Охрана окружающей среды. Л., 1978, с. 193—222.

27. Правила по технике безопасности при производстве работ в лаборатории химии поверхностных вод и атмосферы.— М.: Гидрометеоздат, 1971.— 16 с.

28. Практические рекомендации по расчету разбавления сточных вод в реках, озерах и водохранилищах.— Л.: Изд. ГГИ, 1973.— 101 с.

29. Рабинович А. Л. и др. О стандартизации отбора проб донных отложений.— Гидрохимические материалы, 1981, т. 83, с. 126—132.

30. Рекомендации по методике отбора представительных проб воды для определения нефтепродуктов.— Новочеркасск: Изд. ГХИ, 1972.— 19 с.

31. Руководство по методам гидробиологического анализа вод и донных отложений.— Л.: Гидрометеоздат, 1983.— 239 с.

32. Тарасов М. Н. и др. Вопросы исследования и прогнозирования загрязненности рек.— Гидрохимические материалы, 1977, т. 67, с. 3—112.

33. Фадеев В. В., Тарасов М. Н., Павелко В. Л. Связь между гидрохимическим и водным режимом равнинных и горных рек СССР.— В кн.: Труды IV Всесоюз. гидрол. съезда. Т. 9. Л., 1976, с. 198—212.

34. Хатчинсон Д. Лимнология.— М.: Прогресс, 1969.— 591 с.

35. Хорн Р. Морская химия.— М.: Мир, 1972.— 398 с.

36. Циркунов В. В. Вычисление ионного стока рек при помощи ЭВМ.— Ростов-на-Дону, 1983.— 53 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 8.09.83. № 5136-83 Дел.

К главе 5

1. Временные методические указания по машинной обработке и контролю данных гидрометеорологических наблюдений. Разд. 1. Вып. 10. Ч. 2.— Обнинск: Изд. ВНИИГМИ—МЦД, 1970.— 34 с.

2. Методические указания по принципам организации системы наблюдений и контроля за качеством воды водоемов и водотоков на сети Госкомгидромета в рамках ОГСНК.— Л.: Гидрометеоздат, 1984.— 40 с.

3. Основные положения о порядке ведения Государственного водного кадастра.— М.: Гидрометеоздат, 1983.— 29 с.

4. Павелко В. Л. О принципе ничтожно малых погрешностей.— Гидрохимические материалы, 1979, т. 72, с. 50—55.

К главе 6

1. Алекин О. А. Основы гидрохимии.— Л.: Гидрометеоздат, 1970.— 444 с.

2. Алекин О. А. Химический анализ вод суши.—Л.: Гидрометеоздат, 1954.—199 с.
3. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР.—М.: Наука, 1964.—144 с.
4. Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана.—Л.: Гидрометеоздат, 1984.—344 с.
5. Алекин О. А., Ляхин Ю. И. К вопросу о причинах пересыщения морской воды карбонатом кальция.—ДАН СССР, 1968, т. 178, № 1, с. 191—194.
6. Алекин О. А., Моричева Н. П. Стабильность карбонатного равновесия речной воды на примере р. Дон.—Гидрохимические материалы, 1959, т. 29, с. 39—53.
7. Алекин О. А., Моричева Н. П. Расчет характеристик карбонатного равновесия.—В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., 1962, с. 158—171.
8. Алекин О. А., Моричева Н. П. К вопросу об определении агрессивной двуокиси углерода в некоторых природных водах.—Гидрохимические материалы, 1967, т. 43, с. 11—13.
9. Батурин Г. Н., Савенко В. С. О растворимости фосфатов кальция в морской воде.—Геохимия, 1985, № 4, с. 548—553.
10. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика.—Л.: Химия, 1972.—398 с.
11. Веригин Н. Н. О кинетике растворения солей при фильтрации воды в грунтах.—В кн.: Растворение и выщелачивание горных пород.—М., 1957, с.
12. Временная инструкция по определению величин рН, свободной, равновесной и агрессивной двуокиси углерода № 4.—М.: Изд. ГХИ, 1965.—28 с.
13. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия.—М.: Мир, 1968.—367 с.
14. Гедройц К. К. Избранные сочинения. Т. 1. Почвенные коллоиды и поглощательная способность почв.—М.: Изд-во АН СССР, 1955.—559 с.
15. Глобальный биогеохимический цикл серы и влияние на него деятельности человека/Под ред. Г. К. Скрябина.—М.: Наука, 1983.—424 с.
16. Головин Ф. И. Термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводородной кислоты в водных растворах при различных температурах.—Гидрохимические материалы, 1959, т. 29, с. 179—194.
17. Гольдберг В. М. Взаимосвязь загрязнения подземных вод и природной среды.—Л.: Гидрометеоздат, 1987.—248 с.
18. Горев Л. Н., Пелешенко В. И. Гидрохимические равновесия: Учебное пособие.—Киев: Изд-во КГУ, 1979.—112 с.
19. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия.—М.: Химия, 1971.—416 с.
20. Драйвер Дж. Геохимия природных вод.—М.: Мир, 1985.—440 с.
21. Еременко В. Я. К вопросу о величинах констант ионизации угольной кислоты: вторая константа ионизации.—Гидрохимические материалы, 1959, т. 28, с. 231—245.
22. Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах.—Л.: Гидрометеоздат, 1965.—120 с.
23. Залетов В. Г. Комплексообразующая способность органических веществ и их роль в миграции элементов в поверхностных водах: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Новочеркасск, 1969.—22 с.
24. Игнатович Н. К. Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием структуры.—Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, 1950, № 13, с. 6—22.
25. Изразль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды.—М.: Гидрометеоздат, 1984.—560 с.
26. Изразль Ю. А. и др. Кислотные дожди.—Л.: Гидрометеоздат, 1983.—206 с.
27. Ковда В. А. Основы теории и практической мелiorации и освоения

засоленных почв аридной зоны.— В кн.: Проблемы засоления почв и водных источников. М., 1960, с.

28. Копейкин В. А., Михайлов А. С. Растворимость и формы кремнезема в разбавленных растворах при нормальных условиях.— ДАН СССР, 1970, т. 191, № 4, с. 917—920.

29. Коренева В. И. Натрий и калий в речных водах СССР: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Новочеркасск, 1977.— 24 с.

30. Котлов Ф. В. Антропогенные геологические процессы и явления на территории города.— М.: Наука, 1977.— 170 с.

31. Крюков П. А., Заводнов С. С., Горемыкин В. Э. Карбонатное равновесие в минеральных водах группы «Кавказские минеральные воды» (КМВ).— Гидрохимические материалы, 1961, т. 34, с. 119—127.

32. Куприянов В. В., Скакальский Б. Г. Урбанизация и ее влияние на режим и качество подземных вод.— Водные ресурсы, 1973, № 2, с. 172—182.

33. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1954.— 400 с.

34. Левченко В. М. Теоретические основы физико-химического исследования природных вод.— Гидрохимические материалы, 1967, т. 45, с. 123—132.

35. Матвеева Н. П. Изученность карбонатно-кальциевого равновесия в природных водах.— Обнинск: Изд. ВНИИГМИ—МЦД, 1972.— 38 с.

36. Миграция химических элементов в подземных водах СССР (закономерности и количественная оценка)/Под ред. В. В. Щербакова.— М.: Наука, 1974.— 230 с.

37. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния: Пер. англ.— М.: Мир, 1987.— 288 с.

38. Никаноров А. М., Федоров Ю. А. Стабильные изотопы и перспективы их применения для изучения и контроля природных вод.— Обзорная информация ВНИИГМИ—МЦД, 1985, вып. 2.— 46 с.

39. Никаноров А. М., Федоров Ю. А. Стабильные изотопы при выявлении путей и источников поступления загрязняющих веществ в поверхностные воды.— Водные ресурсы, 1987, № 4, с. 159—164.

40. Никаноров А. М., Циркунов В. В. Гидрохимический режим рек СССР (анализ многолетних данных).— В кн.: Тез. докл. V Всесоюз. гидрол. съезда. Секция качества вод и научных основ их охраны.— Л.: Гидрометеоздат, 1986, с. 84—86.

41. Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана.— М.: Наука, 1979.— 518 с.

42. Пелешенко В. И. Оценка взаимосвязи химического состава различных типов природных вод суши (оценка баланса и прогноз на примере территории Украины).— Киев: Вища школа, 1975.— 168 с.

43. Пиннекер Е. В. Проблемы региональной гидрогеологии.— М.: Наука, 1977.— 196 с.

44. Польшов Б. Б. Кора выветривания. Ч. 1.— Л.: Изд-во АН СССР, 1984.

45. Проблема Байкала/Под ред. Г. И. Галазия, К. К. Вотинцева.— Новосибирск: Наука, 1978.— 295 с.

46. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря.— Л.: Гидрометеоздат, 1975.— 336 с.

47. Соломин Г. А. К методике определения окислительно-восстановительного потенциала и pH осадочных пород.— М.: Наука, 1964.— 88 с.

48. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод: Материалы совещ. руководителей водохозяйственных органов стран—членов СЭВ. М.: Изд. СЭВ, 1977.— 832 с.

49. Химия окружающей среды/Под ред. А. П. Цыганкова.— М.: Химия, 1982.— 67 с.

50. Хорн Р. Морская химия.— М.: Мир, 1972.— 400 с.

51. Чен Н. Г., Курандо Н. Н. Влияние некоторых поверхностно-активных веществ на процесс кристаллизации карбоната кальция.— Журнал прикладной химии, 1966, т. 39, № 11, с. 2417—2424.

52. Эленбогена Р. Н. и др. О формах миграции основных компонен-

тов химического состава поверхностных вод в разных географических зонах СССР. — Вестник МГУ, Сер. геогр., 1970, № 3, с. 92—101.

53. Acidification today and tomorrow.— Sweden: Swedish Ministry of agriculture, 1982.—232 p.

54. Buch K. Das Kohlensäure gleichgewichtssystem im Meerwasser.— Helsingfors: Havsforskingist skr., 1951, Bd. 151, S. 3—18.

55. Harned H. S., Scholes S. R. The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°.— J. Am. Chem. Soc., 1941, vol. 63, N 8, p. 1706—1710.

56. Harned H. S., Bonner F. C. The first ionization of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride.— J. Am. Chem. Soc., 1945, vol. 67, N 6, p. 1026—1031.

57. Jacobson R. J., Langmuir D. Dissolution constants of calcite and CaHCO_3^- from 0 to 50°C.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, vol. 38, p. 301—318.

58. Klotz I. M. Chemical thermodynamics.— Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1950.—369 p.

59. Larson T. E., Buswell A. M. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations.— J. Am. Water Works Assoc., 1942, vol. 34, p. 1667—1684.

60. Man's impact on terrestrial and oceanic ecosystems/Eds. W. H. Matthews, F. E. Smith, E. D. Goldberg. Cambridge, Massachusetts: MIT Press, 1971.

61. Meybeck M. Concentration des eaux fluviales en elements majeures et apports en solution aux oceans.— Rev. geol. dynam. et geogr. phys., 1979, vol. 21, N 3, p. 215—246.

62. Miller S. Trends in air measurements.— Environ. Sci and Technol., 1982, vol. 16, N 9, p. A 505—A 507.

63. Nriagu J. O., Harvey H. H. Isotopic variation as an index of sulfur pollution in lakes around Sudburi, Ontario.— Nature, 1978, vol. 273, p. 223—224.

64. Parker F. Z. Thermal pollution consequences of implementation of the presidents energy message on increased coal utilization.— Environ. Health, 1979, N 33, p. 303—314.

65. Petroleum in the Marine Environment.— Washington: National Academy of Sciences, USA, 1975.

66. Tolba M. K. Acid rain — a growing concern of industrialized countries.— Water quality bull., 1983, vol. 3, p. 115—120.

67. Walff E. W., Peel D. A. The record of global pollution in polar snow and ice.— Nature, 1985, vol. 313, N 6003, p. 535—540.

68. Wattenberg H., Timmermann E. Über die sättigung der Seewassers an CaCO_3 und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten.— Ann. Hydrogr. usw., 1936, Bd. 64.

69. Wright R. F., Gjessing E. T. Acid presepitation: changes in the chemical composition of lakes.—AMBIO, 1976, vol. 5, p. 219—223.

К главе 7

1. Алимов А. Ф., Бульон В. В., Гутельмахер Б. Л., Иванова М. Б. Применение биологических и экологических показателей для определения степени загрязнения природных вод.— Водные ресурсы, 1979, № 5, с. 137—150.

2. Амбразене Ж. П. О принципах построения классификации качества поверхностных вод.— В кн.: Комплексные оценки качества поверхностных вод. Л., 1984, с. 48—60.

3. Белогуров В. П., Лозанский В. Р., Песина С. А. Применение обобщенных показателей для оценки загрязненности водных объектов.— В кн.: Комплексные оценки качества поверхностных вод. Л., 1984, с. 33—43.

4. Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде.— Л.: Химия, 1985.— 528 с.

5. Браун В. М. Рыбы как индикаторы качества вод.— В кн.: Научные

основы контроля качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям: Труды Сов.-Англ. семинара. Л., 1977, с. 194—208.

6. Былинкина А. А., Драчев С. М., Ицкова А. И. О приемах графического изображения аналитических данных о состоянии водоемов.— В кн.: Материалы 16-го Гидрохим. совещ. Новочеркасск, 1962, с. 8—15.

7. Вельнер Х. А., Гуларий В. И., Шайн А. С. Определение критериев качества воды водотоков для решения задач управления водоохранными комплексами.— В кн.: Использование математических моделей для оптимизации управления качеством воды. Т. 1. Харьков; Ростов н/Дон, 1975, с. 237—251.

8. Верниченко А. А. Классификация поверхностных вод, основывающаяся на оценке их качественного состояния.— В кн.: Комплексные оценки качества поверхностных вод. Л., 1984, с. 14—24.

9. Винберг Г. Г. Общегидробиологическая основа санитарно-гидробиологических исследований.— В кн.: Биологическое самоочищение и формирование качества воды. М., 1975, с. 5—9.

10. Вудивисс Ф. Биотический индекс р. Трент. Макробеспозвоночные и биологическое обследование.— В кн.: Научные основы контроля качества вод по гидробиологическим показателям: Тр. Сов.-Англ. семинара. Л., 1977, с. 132—161.

11. ГОСТ 17.1.1.01—77. Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. Введ. 01.07.78.— Переизд. Апрель 1984 с изм. № 1.— 13 с. Группа Т00.

12. ГОСТ 17403—72. Гидрохимия. Основные понятия. Термины и определения.— Введ. 1.07.73.— 6 с.

13. Гуларий В. И., Шайн А. С. Комплексная оценка качества воды.— Проблемы охраны вод (Харьков), 1975, вып. 6, с. 143—150.

14. Драчев С. М. Борьба с загрязнением рек, озер, водохранилищ промышленными и бытовыми стоками.— М.; Л.: Наука, 1964.— 274 с.

15. Единые критерии качества вод.— Изд. СЭВ, 1982.— 69 с.

16. Емельянова В. П., Данилова Г. Н., Колесникова Т. Х. Обзор методов оценки качества поверхностных вод по гидрохимическим показателям.— Гидрохимические материалы, 1982, т. 81, с. 121—131.

17. Емельянова В. П., Данилова Г. Н. Опыт предварительной оценки степени загрязненности водных объектов по величине условного коэффициента комплексности.— В кн.: Оценка и классификация качества поверхностных вод для использования: Тез. Всесоюз. конф. Харьков, 1979, с. 126—128.

18. Емельянова В. П., Данилова Г. Н., Колесникова Т. Х. Оценка качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям.— Гидрохимические материалы, 1983, т. 88, с. 119—129.

19. Емельянова В. П., Данилова Г. Н., Родзиллер И. Д. Об использовании общесанитарного индекса для оценки качества воды.— Гидрохимические материалы, 1980, т. 77, с. 88—98.

20. Жукинский В. Н., Оксюк О. Н., Олейник Г. Н., Кошелева С. И. Принципы и опыт построения экологической классификации качества поверхностных вод суши.— Гидробиологический журнал, 1981, т. 17, № 2, с. 38—49.

21. Жукинский В. Н., Оксюк О. П. Методологические основы экологической классификации качества поверхностных вод суши.— Гидробиологический журнал, 1983, т. 19, № 2, с. 59—67.

22. Зенин А. А., Сергеева О. В., Земченко Г. Н. Коэффициенты превращения (распада) загрязняющих веществ в воде.— Обзорная информация ВНИИГМИ—МЦД, вып. 1, 1977. 43 с.

23. Каплин В. Т. Превращение органических веществ в природных водах: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д-ра хим. наук. Иркутск, 1973.— 46 с.

24. Караушев А. В., Скакальский Б. Г., Шварцман А. Я., Фаустова Л. И. Оценка загрязненности водных объектов по интегральным показателям.— В кн.: Материалы 5-го Всесоюз. науч. симпоз. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды. 4-я секция. Ч. 1. Таллин, 1975, с. 97—107.

25. Макрушин А. В. Биоиндикация загрязнений внутренних водоемов.— В кн.: Биологические методы оценки природной среды. М., 1978, с. 123—137.

26. Марголина С. М., Рохлин Г. М. О комплексной оценке степени загрязнения водоемов. — Труды Института прикладной геофизики, 1977, № 35, с. 99—110.

27. Методические основы оценки антропогенного влияния на качество поверхностных вод/Под ред. А. В. Караушева. — Л.: Гидрометеоздат, 1981. — 175 с.

28. Методические указания по рассмотрению проектов предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ, поступающих в водные объекты со сточными водами. — М.: Изд. Минздрава СССР, 1983. — 15 с.

29. Михеева Т. М. Оценка продукционных возможностей единицы биомассы фитопланктона. — В кн.: Биологическая продуктивность евтрофного озера. М., 1970, с. 50—70.

30. Мицкене П. Методика оценки и расчета изменения качества воды вдоль водотока. — Каунас: 1974. — 23 с.

31. Новиков Ю. В., Плитман С. И., Ласточкина К. О., Хвастунов В. М. Использование комплексных показателей при разработке гигиенической классификации водоемов по степени их загрязнения. — Гигиена и санитария, 1984, № 6, с. 11—13.

32. Остапеня А. П., Михеева Т. М. Автотрофная и гетеротрофная биоактивность планктона как показателя загрязнения и процессов самоочищения в реках. — Вестник Белорус. гос. ун-та. Сер. 2: Химия. Биология. Геология. География, 1978, № 2, с. 33—38.

33. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. — М.: Изд. Минздрава СССР, 1975. — 30 с.

34. Рекомендации по применению обобщенного показателя для оценки уровня загрязненности природных вод — коэффициента загрязненности (КЗ). — Харьков; Изд. ВНИИВО, 1982. — 10 с.

35. Самоочищение и биоиндикация загрязненных вод. — М.: Наука, 1980. — 271 с.

36. Строганов Н. С. Моделирование возможных изменений экосистемы при загрязнениях по чувствительности гидробионтов и токсикантам. — В кн.: Влияние загрязняющих веществ на гидробионты и экосистемы водоемов. Л., 1979, с. 142—153.

37. Тарасов М. Н. и др. Вопросы исследования и прогнозирования загрязненности рек. — Гидрохимические материалы, 1977, т. 67, с. 3—114.

38. Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. — 444 с.

39. Федоров В. Д., Сахаров В. Б., Левич А. П. Количественные подходы к проблеме оценки нормы и патологии экосистемы. — Человек и биосфера, 1982, вып. 6, с. 3—42.

40. Фурсенко М. В. Применение некоторых микробиологических показателей для оценки качества воды. — В кн.: Методы биологического анализа пресных вод. Л., 1976, с. 21—38.

41. Шайн А. С. Интегральные оценки и их использование при долгосрочном прогнозировании качества воды рек. — В кн.: Комплексные оценки качества поверхностных вод. Л., 1984, с. 24—33.

42. Archibald R. E. Diversity in some South African diatom associations and its relation to water quality. — Water. Res., 1972, vol. 6, p. 1229—1238.

43. Uhlmann D., Hrbacek S. Kriterien der Eutrophie Stehender Gewässer. Limnologia, 1976, Bd 10, N 2, S. 245—253.

К главе 8

1. Алекин О. А. и др. К вопросу о влиянии сельскохозяйственных мероприятий на химический состав стока. — Труды ЛГМИ, 1968, вып. 28, с. 55—64.

2. Берсонова К. А., Постолякина А. С. Первичный вынос удобрений и ядохимикатов с хлопковых полей староорошаемой зоны. — Труды СарНИГМИ, 1976, вып. 29 (110), с. 59—87.

3. Благоверов Б. Г., Мирошкин П. М. Водообеспечение тепловых электростанций. — Водные ресурсы, 1974, № 2, с. 29—40.

4. Бондаренко Л. М., Иванов М. С., Коваль Ю. Д., Пичах

- чи И. Д. Оценка выноса продуктов эрозии почв, биогенных элементов и пестицидов с сельскохозяйственных угодий богарного земледелия. — В кн.: *Материалы Всесоюз. науч. симпоз. по современным проблемам самоочищения и регулирования качества воды*. Таллин, 1975, с. 27—31.
5. Браславский А. П. Расчет минерализации воды в водохранилищах. — *Гидрохимические материалы*, 1961, т. 32, с. 72—96.
6. Браславский А. П. Методика предвычисления содержания солей в воде водохранилищ. — *Проблемы гидротехники и водного хозяйства*, 1964, вып. 2, с. 203—213.
7. Буров В. С. Исследование выноса минеральных удобрений с сельскохозяйственных угодий склоновым стоком. — *Труды ГГИ*, 1971, вып. 198, с. 67—74.
8. Великевич П. А., Усович Н. А. О влиянии мелиорации земель и интенсификации сельского хозяйства на содержание биогенных веществ в реках Полесья. — В кн.: *Разработка и организация комплекса водоохраных мероприятий: Тезисы сообщений*. Харьков, 1977, с. 93—95.
9. Временные методические рекомендации по прогнозированию химического состава поверхностных вод с учетом перераспределения стока. — Л.: *Гидрометеоздат*, 1988. — 56 с.
10. ГОСТ 17.1.1.02—77. Охрана природы. Гидросфера. Классификация водных объектов. — *Переизд. окт. 1979; Введ. 01.07.78 до 01.07.88.* — 19 с. Группа Т58.
11. Демченко А. С., Бражникова Л. В., Тарасов М. П. Биогенные вещества в коллекторных водах Нижне-Донской оросительной системы. — *Гидрохимические материалы*, 1975, т. 61, с. 153—160.
12. Емельянова В. П., Данилова Г. Н., Колесникова Т. Х. Оценка качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям. — *Гидрохимические материалы*, 1983, т. 88, с. 119—129.
13. Кобилева Э. А., Тарасов М. Н. Вынос азота и фосфора коллекторными водами Петровско-Анастасиевской оросительной системы. — *Гидрохимические материалы*, 1968, т. 47, с. 71—78.
14. Кривенцов М. И., Тарасов М. Н. Прогнозирование минерализации и содержания главных ионов в воде водохранилищ. — Л.: *Гидрометеоздат*, 1976. — 112 с.
15. Куприянов В. В., Скакальский Б. Г. Урбанизация и ее влияние на режим и качество поверхностных вод. — *Водные ресурсы*, 1973, № 2, с. 47—54.
16. Молоков М. В., Шифрин В. Н. Очистка поверхностного стока с территорий городов и промышленных площадок. — М.: *Стройиздат*, 1977. — 103 с.
17. Основы прогнозирования качества поверхностных вод / Сост. Л. Н. Фальковская, В. С. Каминский, Л. Л. Пааль, И. Ф. Грибовская. — М.: *Наука*, 1982. — 180 с.
18. Пааль Л. Л. Расчет разбавления сточных вод в реках. — В кн.: *Качество воды рек и внутренних водоемов*. М., 1972, с. 35—50.
19. Правила охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами. — М.: *Изд. Минводхоза СССР, Минздрава СССР, Минрыбхоза СССР*, 1975. — 30 с.
20. Практические рекомендации по расчету разбавления сточных вод в реках, озерах и водохранилищах. — Л., *Изд. ГГИ*, 1973. — 101 с.
21. Родзиллер И. Д. Разбавление сточных вод в водоемах. — В кн.: *Научные доклады по вопросам самоочищения водоемов и смешение сточных вод: Мат-лы 1-го Всесоюз. симпоз.* Таллин, 1965, с. 84—93.
22. СНиП 2.04.02—84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. — М.: *Изд. Госстроя СССР*, 1985. — 131 с.
23. СНиП 2.04.03—85. Канализация. Наружные сети и сооружения. — М.: *Изд. Госстроя СССР*, 1986. — 88 с.
24. Справочник проектировщика. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. М.: *Стройиздат*, 1981. — 638 с.
25. Тарасов М. Н., Демченко А. С., Бражникова Л. В. Удобрения, вносимые на сельскохозяйственные угодья, как источник загрязнения

поверхностных вод биогенными веществами: Тезисы докладов на I симпозиум «Антропогенное эвтрофирование водоемов». Черноголовка, 1974, с. 39—44.

26. Тарасов М. Н. и др. Вопросы исследования и прогнозирования загрязненности рек.— Гидрохимические материалы, 1977, т. 67, 114 с.

27. Тарасов М. Н., Коротова Л. Г., Демченко А. С., Бражникова Л. В. Разложение гексахлорциклогексана, метафоса и хлорофоса в почве и их миграция с водами поверхностного стока.— В кн.: Миграция и превращение пестицидов в окружающей среде. М., 1979, с. 66—70.

28. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности.— М.: Стройиздат, 1982.— 528 с.

29. Фадеев В. В., Тарасов М. Н., Павелко В. Л. Связь между гидрохимическим и водным режимом равнинных и горных рек СССР.— В кн.: Труды IV Всесоюз. гидрол. съезда. Т. 9. Л., 1976, с. 198—211.

30. Фадеев В. В., Кореновская И. М. К вопросу учета поступления в речные бассейны некоторых химических веществ от водного транспорта и лесосплава при долгосрочном прогнозировании качества воды.— Гидрохимические материалы, 1982, т. 80, с. 106—109.

31. Фадеев В. В., Кореновская И. М., Тарасов М. Н. К вопросу долгосрочного прогнозирования химического состава поверхностных вод суши.— Гидрохимические материалы, 1982, т. 87, с. 74—81.

32. Фальковская Л. М. и др. Источники антропогенного загрязнения водоемов при их комплексном использовании.— Водные ресурсы, 1978, № 6, с. 156—164.

33. Филькин Г. В., Медведева Л. Д. Поле концентраций, создаваемое линейным выпуском.— Новочеркасск; Гидрохим. ин-т, 1985.— 6 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ, № 3949-85 Деп.

34. Циприс Д. В., Шемякина О. Н. О выносе питательных водорастворимых веществ дренажным стоком с сельскохозяйственных угодий.— В кн.: Разработка и организация комплексных водоохранных мероприятий: Тезисы Всесоюз. науч.-техн. совещ. Харьков, 1973, с. 101—103.

35. Шилькрот Г. С. Изменение химизма природных вод культурных ландшафтов.— Изв. АН СССР. Сер. геогр., 1973, № 3, с. 87—95.

36. Taylor G. J. The dispersion matter in turbulent flow through a pipe.— In: Proc. Royal Society. Ser. A, 1954, vol. 223, p. 446—468.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоматизация**
 - анализ вод 91, 94, 96, 99
 - контроль 87, 91
 - обработка информации 87, 130
 - сбор информации 87
- Антропогенный фактор** 125
- Баланс**
 - водный 174
 - антропогенная составляющая 267
 - методы расчета 138, 139, 142, 217—220, 268
 - прямой 138
 - корреляционный 139, 141
 - косвенный 141
 - солевого баланса 218, 220
 - донных отложений, расчет элементов 125
 - стока химических веществ 138, 174, 217
 - микроэлементов 140
 - минеральных 138
 - нефтепродуктов 142
 - органических 138
- Весы** 76—80
 - аналитические 77
 - лабораторные 79, 80
 - метрологические 79, 80
 - образцовые 79, 80
 - специальные 79, 80
 - технические 76
 - электронные 79
- Вода**
 - аномальные свойства 5, 9—11
 - водородная связь 6
 - ковалентная связь 5
 - модели
 - двухструктурная („мерцающие кластеры“) 7
 - одноструктурная 7
 - структурная память 9
 - типы расположения молекул (структура) 6
 - природная
 - виды
 - атмосферные осадки 345
 - поверхностные воды 345
 - подземные воды 345, 346
 - загрязнение 172
 - источники 232
 - промышленные 232
 - сельскохозяйственные 232, 240, 241
 - хозяйственные 232
 - типы 264
 - бактериальное 264
 - минеральными и органическими веществами 264
 - радиоактивное 264
 - загрязняющие вещества 80, 310
 - консервативные 310
 - неконсервативные 311
 - классификация
 - по виду
 - атмосферные осадки 345
 - поверхностные воды 115, 345
 - по минерализации 22
 - по химическому составу 29, 187—190
 - пресная 22, 24
 - пробы
 - консервация 51—54, 94
 - объединенные (усредненные) 49
 - отбор 49, 122
 - атмосферные осадки 50
 - в прудах, морях, озерах, водохранилищах 50
 - в реках, ручьях 50
 - предварительная подготовка 51—54
 - фильтрация 51—54
 - пробоотборники 50, 51
 - пункты 50
 - разовый 49
 - серийный, регулярный 50
 - с учетом времени добегания 122
 - точечные 49

- рассол 22, 24
 - соленая 23, 24
 - солоноватая 22—24
 - состав 9, 12—22
 - микроскоп 12
 - химический
 - атмосферные осадки 186
 - методы анализа 55—63, 87—89, 94
 - методика анализа 55, 84, 87, 88, 90—92, 94, 96, 97—99
 - ионы 29, 32, 132
 - компоненты 131, 135
 - приоритетные ингредиенты 87
 - формирование, поверхностные воды 162, 184
 - типы 29, 39
 - генетические коэффициенты 32
 - графическое изображение 44—48
- Время добегания 310
- Гидрохимический режим 132, 174
- графическое изображение 132, 133
 - главные ионы 132
 - минерализация 133
- Донные отложения
- методология, методы анализа, исследований 125, 127
 - получение иловых растворов 127
 - отпрессовывание 127
 - фильтрация 127
 - центрифугирование 127
 - экстракция подвижных форм загрязняющих веществ 127
 - накопление загрязняющих веществ 262
 - отбор проб, пробоотборники 126
 - требования к хранению 125
 - расчет элементов баланса 125
- Евтрофикация 240
- Евтрофирование 257
- критерии 257
 - биологический 257
 - физический 257
 - химический 257
 - признаки 258
- Загрязненность 172, 176, 270
- водных объектов
 - классификация 243
 - уровень 134, 135
 - высокая
 - превышающая 100 ПДК 115, 289, 314, 320
 - 10 и 100 ПДК 289, 314, 320
 - донных отложений 123, 125
 - индекс
 - гидрохимический 23, 243
 - качества воды 243
 - комбинаторный 243
 - карты 237
 - коэффициент 243
 - критерии 233, 244, 246, 248, 257
 - оценка
 - комплексная 241, 243
 - показатель
 - гидробиологический 250—252
 - видовое разнообразие 253
 - показательные организмы (сапробиологический анализ) 252
 - гидрохимический 241
 - единичный 241
 - комплексный 241, 242
 - косвенный 241
 - качества 113, 172
 - степени 118, 243, 252
 - система контроля 100
 - неавтоматический контроль 101
 - I уровень — передвижные гидрохимические и гидробиологические лаборатории (ПГХЛ-1) 101
 - II уровень — стационарные гидрохимические и гидробиологические лаборатории 101
 - III уровень — центр обработки поступающей информации 101, 103
 - поверхностных вод (типа АНКЭС-ВГ) 83, 84, 101—103, 105
 - выдача рекомендаций 83
 - оперативное прогнозирование 83
 - передача информации потребителю 83

- своевременное выявление ООЯ 83, 100
- экспрессная оценка состояния вод 83
- створы расчета прогноза
 - водопользование 113, 269
 - гарантированного смещения 113, 123, 269
 - контрольный 121, 122, 272
 - практически полного смещения 277
 - фоновый 113, 270, 271, 290
 - степень 237, 241, 252, 254, 262
 - уровень 122, 130, 135, 297
 - изменение 134
 - прогноз 136
- Загрязняющие вещества 123, 176, 210, 253, 268
 - газообразные 212
 - донных отложений 123, 126, 176, 262, 264
 - накопление 262
 - органические (наиболее распространенные) 86, 90
 - сброс 115, 121, 122
 - аварийный 115
 - организованный 115
 - специфические 87, 86, 118, 210, 216, 217
 - характерные 118
 - биогенные вещества 118
 - главные ионы 118
 - перечень ингредиентов 87
- Индексы
 - видового разнообразия 253
 - качества 243
- Информация
 - автоматизированная система (АИС „Гидрохимия”) 145
 - выходные формы 157
 - информационная база 150, 151
 - организационная структура 145, 150
 - методическое обеспечение 147
 - программное обеспечение 148
 - справочник „математическое обеспечение” 159
 - функциональная структура 146, 149
 - гидрохимическая
 - комбинированный способ обработки 289
 - недостатки 279
 - математическая статистика 279
 - обработка 130, 131, 135, 143, 279
 - поиск 143
 - программы 143, 144
 - система сбора 143
 - хранение 143
 - Государственного водного кадастра (ГВК) 143, 144, 149
 - функциональная структура получения 149
 - база данных 151
 - уровни 149, 150
 - Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью водных объектов (ОГСНК) 130, 135, 143, 144
 - оперативная 130
 - порядок, сроки, форма передачи 148
 - режимная 130
 - список наблюдаемых ингредиентов 155, 339—343
 - экстренная 130
- Качество воды 87, 232
 - автоматизированная информационная система (АИС „Гидрохимия”) 145
 - индекс 243
 - гидрохимический 23, 243,
 - комбинаторный 243
 - контроль
 - автоматизированный 87, 91
 - дистанционный 87, 91
 - автоматизация процессов контроля комплекса (сбор, обработка информации) 87
 - автоматические станции 281
 - критерии 232, 233
 - гигиенический 232
 - загрязненности 233, 244, 246, 248, 257
 - надежности баланса 268
 - уровня загрязненности 287
 - оценка 87, 233, 236, 257, 298
- Классификация
 - природные воды
 - по минерализации 22
 - по химическому составу 29, 187—190
 - поверхностные воды 115, 345
 - водосемы 115
 - по объему воды 115
 - по площади 115

- водотоки 115
- по площади водосбора 115
- Коэффициент**
 - водообмена 310
 - генетические типы природных вод 32
 - загрязненности 243
 - корреляции 314, 315
 - метаморфизация 36, 37
 - модульный выноса 243
 - перерабатывающей способности (ПС) (водного объекта) 136, 137, 265
 - распада 265
 - биохимическое превращение 265, 266
 - физико-химических процессов 265
 - химического окисления 265
 - реаэрации 358
 - скорости самоочищения (СС) 135—137, 264, 272, 280, 290—293, 311, 359
 - обобщающие 260, 272
 - скорости превращения 265, 266, 269
 - степени самоочищения 136, 137
 - учитывающий неконсервативность веществ 285
 - Шези 276
 - шероховатости русла реки 276, 357, 358
- Критерий** 232, 233
 - гигиенический 232
 - загрязненности 233, 244, 246, 248, 257
 - качества вод 87, 232
 - надежности баланса 268
 - Стьюдента 317, 319, 320, 322, 359
 - уровня загрязненности 287
 - Фишера 313, 314, 321
- Лаборатория**
 - передвижная гидробиологическая 85, 87, 103
 - передвижная гидрохимическая 74, 85, 87
 - стационарная 85, 88, 96, 98
 - поточная технология анализа вод 92
 - химическая 80, 103
- Методика выполнения химического анализа**
 - установление точностных характеристик 312
 - метрологическая оценка МВИ 55
 - норма точности измерений 55
 - показатель воспроизводимости (случайная составляющая погрешности измерений) 55, 312—315, 321, 322
 - консервативных компонентов 312
 - нестойких компонентов 314
 - показатель правильности (систематическая составляющая погрешности измерений) 55, 316, 318, 319, 320—322
 - разбавлением с добавками 316
 - сравнением с ранее аттестованной МВИ 318, 319
 - с помощью образцов для аттестации 319
 - среднее квадратическое отклонение 288, 315, 316, 318
 - точность 55, 80, 90, 321, 322
- Методы химического анализа вод**
 - визуально-колориметрический 55
 - гравиметрический 55
 - инструментальный 55
 - кондуктометрический 89
 - комбинированные
 - фотохимическое сожжение 89
 - хроматомасс-спектрометрический 89
 - кулонометрический 89
 - люминесцентно-хроматографический 89
 - пламенно-фотометрический 89
 - полярографический (хронопотенциометрия) 89, 90, 94
 - потенциометрический (ионометрия) 89, 94
 - расчетный 57
 - спектрографический 89
 - спектрометрический
 - атомная абсорбция 55, 88, 89, 94
 - ИК-спектроскопия 89
 - люминесценция (флюоресценция) 89
 - рентген-спектрометрия 89
 - УФ-спектроскопия 89
 - фотоколориметрия 55—63, 87, 89
 - титриметрический 57
 - турбидиметрический 57
 - хроматографический 55, 61—63, 89
 - газовая 90, 94
 - газожидкостная 89
 - тонкослойная колоночная 90

- Мониторинг поверхностных вод оперативный** 83—86, 90
 выдача информации 84
 краткосрочное прогнозирование 84, 86
 обнаружение ООЯ 84
 оценка уровня загрязненности водных объектов 84
 получение гидрохимической информации 84, 91
 объективной 91
 оперативной 91
 оценка качества поверхностных вод 87, 257
 группы показателей 87, 88, 113, 172
 для автоматизированных определений 86, 104, 106
 дистанционным методом 86
 евтрофикации 86
 общие показатели 86, 88
 токсические показатели 86
 методология 83, 84
 методические основы автоматизации процессов анализа воды в стационарных лабораториях 84
 проектирования автоматизированных систем 85
 размещения сети наблюдений 85
 общая 83, 84
 разработка комплекса технических средств анализа 83
 для автоматизированного контроля 83
 математическое, программное и правовое обеспечение 85
 методические основы создания новых технических средств 85
 разработка комплекса Т. С. анализа 83
 для управления качеством поверхностных вод 83
 разработка новых методов анализа 83
 методическое обеспечение 87
- Наблюдения (исследования) на водных объектах**
 вертикали 114, 123
 горизонты 114, 123
 показатели
 гидробиологические 116, 119, 121, 130
 гидрохимические 116, 117, 130, 131
 Государственного водного кадастра (ГВК) 143, 144, 149
 обработка и обобщение результатов 87, 130, 131, 143
 Общегосударственная служба наблюдений и контроля за загрязненностью водных объектов (ОГСНК) 143, 144
 информация 130, 135
 обработка 131, 143
 оперативная 130
 порядок, сроки, форма передачи 130, 148
 режимная 130
 экстренная 130
 периодичность 115, 116
 программа проведения 115, 143
 обязательная 116, 118
 сокращенная 118
 пункты 94, 114, 233
 категории 94, 114, 115, 118
 рекогносцировочные (предварительные) 123, 170
 систематические 123, 285, 289
 специальные 121, 123
 список наблюдаемых ингредиентов 155, 339—343
 статистические 285
 створы
 на водоемах 113, 114, 123
 на водотоках 113
- Перерабатывающая способность (ПС) водных объектов** 136, 137, 265
- Поглощающий комплекс** 165, 182
 глини 165, 168
 емкость обмена (поглощения) 165, 166
 обменный комплекс 166
 обменная способность 165, 177, 182
 константа обмена 169
 почв 165, 168, 169
- Погрешности измерений** 312
 прогнозирования 279, 293—295
 относительная 294
 средняя квадратическая 288, 316
- Показатели состава и свойств воды** 233—236
 бактериологические 257
 биоактивности 255, 256
 воспроизводимости измерений 312
 гидробиологические 116, 119, 121, 130, 250—252, 257
 гидрохимические 116, 117, 130, 131, 241, 257
 евтрофикации 86
 загрязненности ливневого стока 361

- метаболизма 255
- микробиологические 256
- обобщенные (качества вод) 86, 88, 298
- общие 86, 88, 235
- состояния водных экосистем 252
- оценки качества поверхностных вод 87, 233, 236, 257, 298
- оценка состояния 252
- санитарно-токсикологические 256
- токсичности 86
- трофности 256
- характерные для автоматизированных определений 86, 104, 106
- Приборы 64—80
 - анализаторы 72
 - автоматические 72
 - специальные 74
 - микроскопы 73
 - микрофотометры 66
 - пламенные фотометры 67, 82
 - полярграфы 71
 - потенциометры 69, 70
 - спектрографы 66, 82
 - спектроскопы 82
 - спектрофотометры 64, 65, 82
 - фотоколориметры 64, 82
 - хроматографы 68, 82
- Прогнозирование 269
 - достоверность и эффективность 306
 - долгосрочное 269, 295
 - кислородного режима 307
 - краткосрочное 269, 293
 - оперативное 269, 284, 287—289, 292, 293
 - перемещения загрязненных масс 279
 - период заблаговременности 295
 - поступления загрязняющих веществ 298—305
 - сверхдолгосрочное 269
 - способы моделирования 270
 - среднесрочное 269, 293
 - химического состава воды 306
 - этапы 295
- Равновесные системы 220
 - карбонатная 221—227
 - окислительно-восстановительная 230
 - сульфидная 228
- Самозагрязнение 257
 - биологическое 257
- Самоочищение 122, 251
 - естественное 264
 - полное 122
 - процесс 121—123, 176, 257
 - биохимический 259
 - направления изучения 125, 260
 - методы расчета разбавления 260
 - миграция загрязняющих веществ 260
 - процесс превращения веществ 260
 - роль микроорганизмов 260
 - роль фотосинтеза 260
 - физико-химический 259
- Самоочищающая способность (СС) 113, 130, 135, 257, 261—264
- Сорбция 180
 - неполярная 180
 - полярная 180
- Сток
 - взвешенных наносов 174, 175
 - ионный 174
- Техника безопасности 129
 - общие требования 80, 82, 129
 - ответственность за работы на водном объекте 129
 - в химической лаборатории 130
- Технические средства
 - автоматические приборы 99
 - полуавтоматические приборы 99
 - приборы с ручным управлением 99
- Эффективность
 - ожидаемая 98
 - социальная 98
 - экономическая 98, 99

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Краткие сведения о составе и свойствах воды (<i>А. М. Никаноров, М. Г. Тарасов, Ю. А. Федоров</i>)	
1.1. Строение молекулы воды. Структура воды	5
1.2. Физические свойства воды и ее аномалии	9
1.3. Природные воды гидросферы	9
1.4. Классификация природных вод	22
1.4.1. По минерализации	22
1.4.2. По химическому составу	29
1.4.2.1. Классификация С. А. Щукарева	29
1.4.2.2. Классификация В. А. Сулина	29
1.4.2.3. Классификация О. А. Алекина	32
1.4.2.4. Классификация М. Г. Валяшко	36
1.5. Способы выражения химического состава природных вод	39
Глава 2. Методы исследования химического состава природных вод (<i>А. А. Назарова, А. Г. Страдомская, Т. О. Гончарова</i>)	
2.1. Отбор проб природных вод	49
2.1.1. Общие положения	49
2.1.2. Устройства, используемые для отбора проб	50
2.1.3. Предварительная подготовка и консервация проб	51
2.2. Методы химического анализа природных вод	55
2.3. Метрологическая оценка методик выполнения измерений	55
2.4. Средства измерения, применяемые при химическом анализе природных вод	80
2.5. Техника безопасности при проведении химических анализов	80
Глава 3. Методы и технические средства автоматизированного определения физических свойств и химического состава поверхностных вод (<i>А. П. Белоусов, А. М. Никаноров</i>)	
3.1. Методология оперативного мониторинга поверхностных вод	83
3.2. Методические основы автоматизации процессов анализа поверхностных вод при оперативном контроле	85
3.3. Автоматизированный анализ поверхностных вод в крупных стационарных гидрохимических лабораториях	91
3.4. Описание построения структуры системы типа АНКОС—ВГ и распределение задач оперативного контроля между ее основными звеньями	100
Глава 4. Методы и методология гидрохимических исследований водных объектов (<i>А. А. Зенин, В. В. Шлычкова, В. И. Манихин</i>)	
4.1. Виды наблюдений за качеством поверхностных вод ОГСНК	109
4.2. Основные задачи наблюдений за качеством поверхностных вод в системе ОГСНК	110
4.2.1. Задачи систематических наблюдений	110
4.2.2. Задачи специальных наблюдений и исследований	110
4.3. Проведение работ в пунктах режимных наблюдений за качеством поверхностных вод в системе ОГСНК	110
4.3.1. Организация сети пунктов наблюдений	110
4.3.2. Выбор местоположения пунктов наблюдений	111
4.3.3. Установление местоположения створов в пунктах наблюдений	111
4.3.4. Установление вертикалей и горизонтов в створах пунктов наблюдений	114
4.3.5. Установление категорий пункта наблюдений	114
4.3.6. Установление периодичности проведения наблюдений	115
4.3.7. Программы наблюдений	118
4.4. Проведение специальных наблюдений и исследований на водоемах и водотоках	121
4.5. Предварительные (рекогносцировочные) наблюдения и исследования водных объектов	123

4.6. Порядок проведения работ	124
4.7. Методы и методология изучения донных отложений водных объектов	125
4.7.1. Требования к отбору и хранению проб донных отложений	125
4.7.2. Методика лабораторных исследований	127
4.7.3. Методика анализа	128
4.8. Техника безопасности при работе на водных объектах	129
4.8.1. Общие требования	129
4.8.2. Правила работы на воде	129
4.9. Обработка и обобщение результатов наблюдений и контроля качества поверхностных вод	130
4.9.1. Изменение концентрации консервативных и неконсервативных компонентов химического состава воды водных объектов	131
4.9.2. Изменение уровня загрязненности водных объектов	134
4.10. Обработка результатов гидрохимических наблюдений, проводимых по программе специализированной сети	135
4.11. Методы расчета стока химических веществ с территории речных бассейнов в моря и океаны	138
4.11.1. Методы расчета стока минеральных веществ	138
4.11.1.1. Методы расчета ионного стока	138
4.11.1.2. Методы расчета стока микроэлементов	140
4.11.2. Методы расчета стока биогенных и органических веществ	141
Глава 5. Система сбора, хранения, поиска и обработки гидрохимической информации (Т. Х. Колесникова, Л. В. Бражникова, Л. В. Павелко)	143
5.1. Структура информационных потоков	143
5.2. Автоматизированная информационная система (АИС „Гидрохимия“)	145
5.2.1. Качество поверхностных вод. Организационная и функциональная структура АИС „Гидрохимия“	145
5.2.2. Методическое обеспечение АИС „Гидрохимия“	147
5.2.3. Структура АИС „Гидрохимия“ в составе автоматизированной информационной системы Государственного водного кадастра (АИС ГВК)	148
5.3. Информационная база АИС „Гидрохимия“	150
5.3.1. Данные гидрологических ежегодников	151
5.3.1.1. Структура гидрологических ежегодников	151
5.3.1.2. Машинный фонд данных из гидрологических ежегодников	153
5.3.2. Данные ежеквартальных гидрохимических бюллетеней	155
5.4. Выходные формы АИС „Гидрохимия“	157
5.4.1. Общие положения	157
5.4.2. Справочник „Гидрохимическая изученность“	159
5.4.3. Справочник «Математическое обеспечение АИС „Гидрохимия“»	159
Глава 6. Формирование химического состава природных вод в естественных условиях и в условиях антропогенного воздействия (Г. С. Коналов, Т. О. Гончарова, А. М. Никаноров, Ю. А. Федоров, М. Г. Тарасов, Н. П. Матвеева)	162
6.1. Факторы и процессы формирования химического состава природных вод	162
6.1.1. Факторы формирования химического состава природных вод	162
6.1.1.1. Породы	163
6.1.1.2. Почвы	166
6.1.1.3. Живые организмы	170
6.1.1.4. Деятельность человека	171
6.1.1.5. Климат	172
6.1.1.6. Рельеф	173
6.1.1.7. Водный режим	173

6.1.1.7. Водный режим	173
6.1.1.8. Взвешенные вещества	174
6.1.1.9. Донные отложения	175
6.1.2. Процессы формирования химического состава природных вод	177
6.1.2.1. Молекулярная диффузия	177
6.1.2.2. Турбулентная диффузия	178
6.1.2.3. Диффузионно-конвективный массоперенос	178
6.1.2.4. Процессы, переводящие вещество в раствор	179
6.1.2.5. Процессы, выводящие вещество из раствора	180
6.1.2.6. Обменные процессы вещества	181
6.2. Формирование ионного состава природных вод	184
6.3. Формирование биогенных веществ природных вод	193
6.3.1. Соединения азота	193
6.3.2. Соединения фосфора	195
6.3.3. Кремний	196
6.4. Формирование органических веществ природных вод	198
6.5. Формирование микроэлементного состава природных вод	201
6.6. Формирование газового состава природных вод	205
6.6.1. Кислород	207
6.6.2. Дioxid углерода	208
6.6.3. Прочие газы	209
6.7. Влияние загрязняющих веществ на химический состав природных вод	210
6.8. Методы расчета баланса химических веществ водных объектов	217
6.9. Равновесные системы в природных водах и методы их расчета	220
6.9.1. Карбонатная система	221
6.9.1.1. Расчеты карбонатного равновесия для природных вод с минерализацией менее 100 мг/дм ³ без учета активности ионов	223
6.9.1.2. Расчеты карбонатного равновесия для природных вод с минерализацией более 100 мг/дм ³ с учетом активностей ионов	224
6.9.1.3. Расчет концентраций отдельных форм производных угольной кислоты	225
6.9.1.4. Расчет степени насыщенности вод CaCO ₃	227
6.9.2. Сульфидное равновесие	228
6.9.3. Окислительно-восстановительные равновесия	230
Глава 7. Процессы загрязнения и самоочищения природных вод (Е. Е. Лобченко, Г. Н. Данилова, В. П. Емельянова, Л. П. Соколова, В. А. Брызгалов)	232
7.1. Источники загрязнения природных вод	232
7.2. Понятия и критерии качества воды	
7.2.1. Состав и свойства воды водного объекта в пунктах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования и водопотребления	233
7.2.2. Состав и свойства воды рыбохозяйственных водоемов	236
7.2.3. Условия спуска сточных вод	236
7.3. Хозяйственно-бытовые сточные воды	237
7.4. Промышленные сточные воды	238
7.5. Сточные воды сельскохозяйственного производства	240
7.6. Комплексная оценка загрязненности поверхностных вод	241
7.7. Оценка загрязненности природных вод по гидробиологическим показателям	250
7.7.1. Оценка степени загрязненности по показательным организмам	252
7.7.2. Оценка степени загрязненности по видовому разнообразию	253
7.7.3. Смешанные системы оценок, основанные на показательных значениях организмов и видовом разнообразии	254
7.7.3.1. Показатели функционального состояния биоценоза	254
7.7.3.2. Микробиологические показатели качества воды	256
7.7.3.3. Показатели трофности	257

7.8. Процессы самоочищения и самоочищающая способность водных объектов	257
7.9. Коэффициенты распада загрязняющих веществ	265
7.10. Выделение антропогенной составляющей баланса химических веществ водных объектов	267
Глава 8. Прогнозирование изменений химического состава поверхностных вод (М. Н. Тарасов, О. А. Клименко, В. В. Фадеев)	269
8.1. Оперативное прогнозирование изменений химического состава воды	269
8.1.1. Общие положения	269
8.1.2. Обработка гидрохимической информации с целью получения необходимых для оперативного прогнозирования расчетных зависимостей	270
8.1.2.1. Использование формул баланса вещества	271
8.1.2.2. Использование методов статистики	286
8.1.2.3. Комбинированный способ обработки гидрохимической информации	289
8.1.3. Оценка и анализ оправдываемости оперативных прогнозов загрязненности речной воды	293
8.2. Долгосрочное прогнозирование изменений химического состава воды	295
8.2.1. Общие положения	295
8.2.2. Анализ современного состояния качества поверхностных вод	297
8.2.3. Прогноз поступления загрязняющих веществ в водные объекты от различных отраслей народного хозяйства	298
8.2.3.1. Поступление загрязняющих веществ с промышленными сточными водами	298
8.2.3.2. Поступление загрязняющих веществ с шахтными водами	299
8.2.3.3. Поступление загрязняющих веществ от коммунального хозяйства	299
8.2.3.4. Поступление загрязняющих веществ с поверхностным стоком с территории городов	300
8.2.3.5. Поступление загрязняющих веществ в результате развития сельского хозяйства	301
8.2.3.6. Поступление загрязняющих веществ от водного транспорта и маломерного флота	303
8.2.3.7. Поступление загрязняющих веществ при лесосплаве	304
8.2.3.8. Поступление загрязняющих веществ от торфоразрабатывающих предприятий	305
8.2.3.9. Поступление термальных сточных вод от тепловых электростанций	306
8.2.4. Прогнозирование химического состава поверхностных вод	306
8.2.4.1. Прогнозирование химического состава воды рек	306
8.2.4.2. Прогнозирование химического состава воды водохранилища	310
Приложение	
Приложение к главе 2. Установление точностных характеристик измерений выполняемых по определенной методике (МВИ)	312
Приложение к главе 4	323
Приложение к главе 5	333
Приложение к главе 6	344
Приложение к главе 8	356
Нормативно-технические документы в области методов получения информации о качестве воды, требований по контролю и охране поверхностных вод от загрязнения (А. А. Назарова, Т. О. Гончарова)	366
Список литературы	370
Предметный указатель	382

Справочник специалиста

СПРАВОЧНИК ПО ГИДРОХИМИИ

Редактор Т. С. Шмидт. Художник Е. Е. Городная. Технический редактор Н. Ф. Грачева
Корректор Л. И. Хромова

ИБ № 1938

Слано в набор 18.04.89. Подписано в печать 14.11.89. М-17702. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 1. Литературная гарнитура. Печать высокая. Печ. л. 24,5. Кр.-отт. 24,5. Уч.-изд. л. 28,26. Тираж 4660 экз. Заказ 375. Цена 2 р. 30 к.

Гидрометеиздат, 199226. Ленинград, ул. Беринга, д. 38.
Сортавальская книжная типография Карельского объединения полиграфической промышленности, 186750. Сортавала, ул. Карельская, 42.