

УДК 556.382

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В.Н. Квачев, А.Я. Смирнова*

ЗАО «БЕЛНЕДРА»

*Воронежский государственный университет

Рассмотрены аспекты автоматизации таких гидрогеохимических работ, как экспертиза протоколов исследований воды и расчет на их основе недостающих химических показателей, выявление динамических тенденций изменений химического состава вод, определение фоновых значений химических компонентов и др.

Введение

Актуальность охраны подземных вод обусловлена всевозрастающим техногенным воздействием на водоносные системы, являющиеся в большинстве случаев источниками питьевых вод. Оценка качества подземных вод предшествует прогнозированию изменения гидрогеологической обстановки, разработке ликвидационных, защитных, охранных мероприятий. Результаты оценочных работ являются информационной основой системы управления ресурсами питьевых вод разного уровня. От достоверности выявленных техногенных и природных факторов, определяющих состав, степень и масштабы загрязнения, зависит точность прогнозных решений, эффективность мероприятий, направленных на предупреждение, локализацию или ликвидацию источников негативного воздействия.

В 2001 г. санитарными правилами Российской Федерации СП 2.1.5.1 059-01 определены гигиенические требования по предотвращению неблагоприятного воздействия различных видов хозяйственной и иной деятельности, которые могут привести к ограничению использования подземных вод для питьевых, хозяйственно-бытовых и лечебных целей, а также установлен порядок контроля качества подземных вод [1]. Требования этих правил распространяются на подземные воды, используемые или потенциально пригодные к использованию населением.

Следует отметить, что методы, способы, подходы к выполнению оценочных работ по качеству подземных вод и представлению их результатов отражены в многочисленных трудах отечественных и зарубежных исследователей А.Н. Воронова, В.М. Гольдберга, А.И. Гавришина, В.П. Зверева, С.Р. Крайнова, К.Е. Питьевой, Е.В. Посохова, А.Я. Смирновой, Ф.И. Тютюновой, В.М. Швеца, С. И. Девиса, Н.А. Stiff, А.М. Piper и др.

Используемые определения и подходы к оценочным исследованиям

Согласно СП 2.1.5.1 059-01 признаками отнесения подземных вод к загрязненным считается наличие **динамических тенденций** изменения состава и свойств воды.

Степень опасности загрязнения, влияния на качество подземных вод техногенных факторов оценивается по гигиенической классификации, в основу которой положено сравнение **фоновых** показателей с наблюдаемыми.

Гигиеническими критериями качества подземных вод являются: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) для химических веществ; уровни допустимого содержания санитарно-показательных микроорганизмов; нормативы, обеспечивающие радиационную безопасность.

Под **составом** подземных вод в СП 2.1.5.1 059-01 (исходя из приложения 3 санитарных правил) понимается химический состав подземных вод, определяемый по соотношению в них содержания анионов и катионов, определяемых в процессе проведения химического анализа воды.

Экспертиза качества химических анализов осуществляется на основе балансового метода.

Динамические тенденции изменений химического состава вод предлагается отслеживать по изменению соотношений катионного и анионного состава во времени.

Производственный контроль предлагается выполнять по программам (планам) оперативного (предупредительного), режимного и фонового контроля.

Программа оперативного контроля в зависимости от сложности ситуации имеет периодичность от 1 раза в месяц до 1 раза в квартал и в обязательном порядке в составе определяемых и рассчитываемых компонент включает перманганатную окисляемость, группу главных катионов – $(Na^+ + K^+)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , группу азота, запах, мутность, санитарно-показательные микроорганизмы, сухой остаток. Дополнительно в план оперативного контроля включаются показатели, значения которых по имеющимся данным режимного контроля равны или превышают 0,75 ПДК.

Программа режимного контроля имеет периодичность 1 раз в год и дополнительно к программе оперативного контроля включает показатели, значения которых для данной территории превышают чувствительность методов анализа, но меньше 0,75 ПДК.

Программа фонового контроля имеет периодичность 1 раз в 5 лет и дополнительно к программе режимного

контроля включает показатели, которые потенциально могут присутствовать в воде исходя из химического состава водовмещающих пород, атмосферных осадков, проводимой хозяйственной деятельности, геологических и гидрогеологических условий территории, но за предыдущий пятилетний период их значения были ниже чувствительности методов анализа.

При оценке качественного состояния источников водоснабжения предлагается давать отдельно оценку экологического и санитарно-гигиенического состояния источников водоснабжения. За базу сравнения при оценке экологического состояния следует принимать фоновые значения показателей, величина превышения концентраций по отношению к которым указывает на степень и масштабы нарушения природного состояния подземных вод. За базу сравнения при оценке санитарно-гигиенического состояния принимаются санитарные нормы, указывающие на опасность для человека произошедших изменений в качестве вод. Это обусловлено тем, что отдельные показатели качества воды в природном (ненарушенном) состоянии могут превышать санитарные нормы, и не каждое ухудшение экологического состояния подземных вод опасно для человека, но позволяет выявить формирующиеся тенденции.

Выявление причин, факторов формирования качественного состава подземных вод осуществляется с использованием методов статистической обработки, трендового анализа, построения графиков, диаграмм, картографических, объемных моделей показателей, гидрохимических аномалий и их пространственного анализа с использованием модели местности.

Исследования такого рода сопровождаются обработкой от десятков до сотен тысяч анализов, выполненных различными лабораториями, и требуют автоматизации работ.

На основе существующих достижений в этой области, современного уровня развития компьютерно-программных комплексов, нормативно-правовой базы авторами была систематизирована, усовершенствована методическая основа, разработана технологическая схема оценочных работ, определена последовательность операций, подобран инструментарий, позволяющий в значительной степени автоматизировать процесс исследований.

Методическая основа и технологические решения были апробированы в 2000-2001 гг. в рамках проекта РОЛЛ «Оценка экологического состояния источников питьевых вод населенных пунктов Белгородской области» при обработке в течение года более 150 000 анализов. Проект выполнялся по международному гранту, присужденному ЗАО «БЕЛНЕДРА» Институтом Устойчивых Сообществ (представительство г. Москва) и финансируемому Агентством США по Международному Развитию (АМР)[2]. Позже технология совершенствовалась и использовалась при разработке проектов зон санитарной охраны источников водоснабжения для ряда водозаборов на территории Белгородской области.

Технологическая схема оценочных исследований

Оценке качественного состояния подземных вод предшествуют подготовительные работы, связанные с гидрогеологической стратификацией и районированием территории, созданием гидрогеологического цифрового банка данных. Технологическая схема оценочных исследований отображена на рис. 1.

Гидрогеологическая стратификация обуславливает принятие единой и однозначной для территории стратиграфической индексации гидрогеологических подразделений. В качестве таксономических единиц стратификации рекомендуется использовать иерархическую последовательность – водоносная система, водоносный комплекс, водоносный (водоупорный) горизонт.

Районирование территории должно выполняться по принципу объемного гидродинамического выделения относительно обособленных водоносных блоков, обладающих самостоятельным балансом.

Такое структурирование территории, гидрогеологической информации, с одной стороны, позволяет в первом приближении определить границы изучаемой области фильтрации в плане, разрезе, а с другой – применить программно-технические средства для автоматизации обработки данных, визуализации гидрогеологических объектов, гидрохимической обстановки.

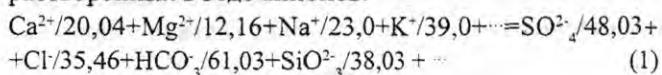
Следующим шагом подготовительных работ является создание гидрогеологического цифрового банка данных, цифровых моделей местности, гидрогеологических объектов, процессов, рассмотрение которых выходит за рамки данной статьи.

Ниже рассмотрим такие важные аспекты оценочных работ, как экспертиза протоколов исследований воды и расчет показателей, выявление динамических тенденций изменений химического состава вод, способы автоматизации этих исследований, определение фоновых показателей.

Экспертиза протоколов исследований воды и расчет показателей. Экспертиза протоколов производится для оценки достоверности исходных данных при проведении оценочных работ.

Прежде всего по датам отбора проб, поступления в лабораторию, составления протокола оценивается соблюдение сроков выполнения аналитических работ, требований ГОСТ Р 51232-98 [3]. При этом также уточняется перечень компонентов, определенных непосредственно при отборе проб, показатели, которые необходимо определить расчетным путем.

Далее осуществляется проверка результатов химического анализа, для чего значения показателей пересчитывают в миллиграмм-эквивалентную форму (табл. 1). В этом случае сумма концентраций растворенных в воде катионов должна равняться сумме концентраций растворенных в воде анионов:



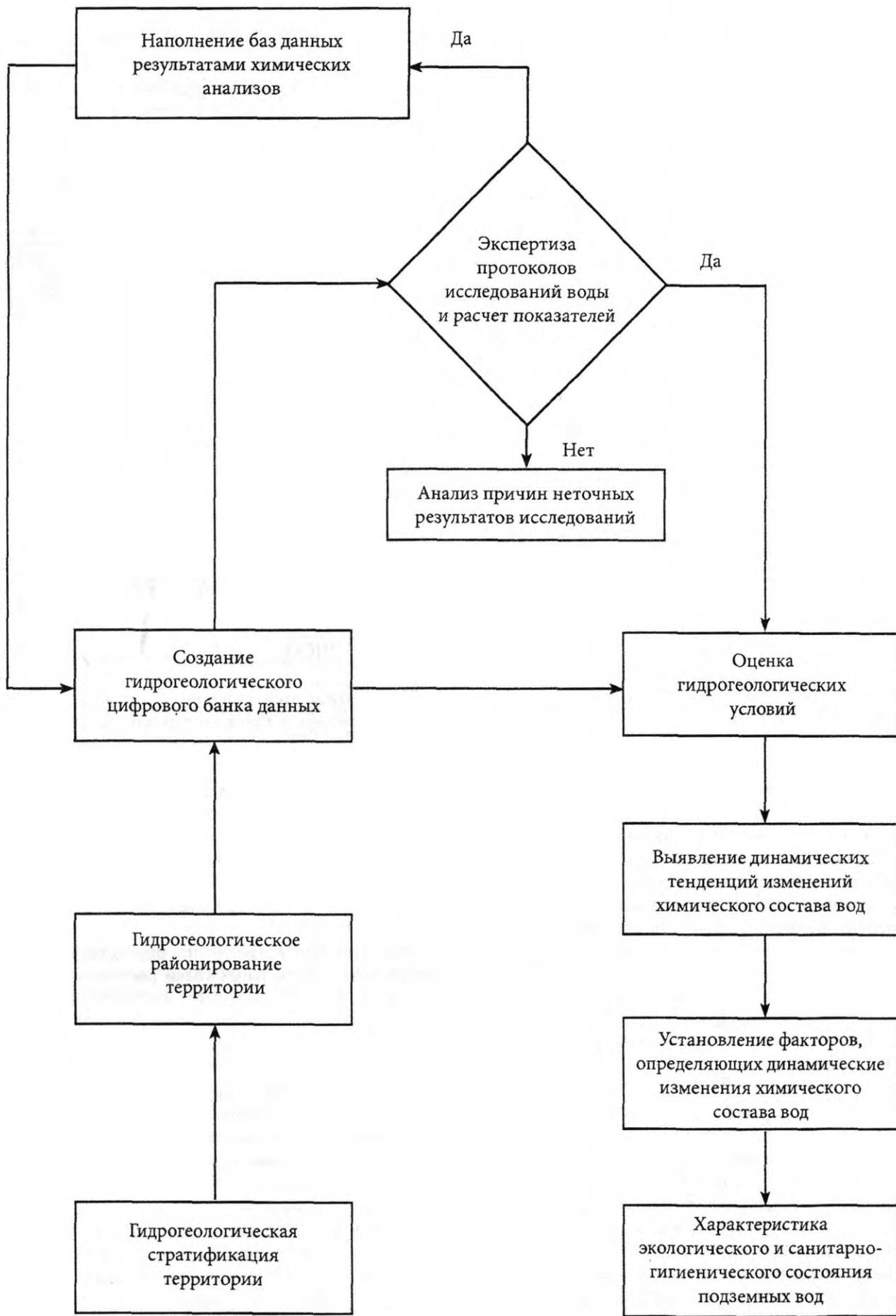


Рис. 1. Технологическая схема оценочных исследований

Значения эквивалентных масс компонентов наиболее распространенных в воде (по И.Ю. Соколову)

Компоненты	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	H ⁺
Эквивалентная масса	22,9898	39,102	18,0386	20,04	12,1525	43,81	27,9235	18,6157	8,9938	1,00797
Компоненты	Li ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Эквивалентная масса	6,939	85,47	132,905	68,67	27,469	32,685	31,773	103,595	29,355	29,4666
Компоненты	FeOH ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₄ ⁻	HSiO ₃ ⁻	I ⁻
Эквивалентная масса	36,4272	35,453	79,904	48,0308	61,0173	30,0047	62,0049	95,1075	77,0922	126,904
Компоненты	F ⁻	NO ₂ ⁻	OH ⁻	HS ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	
Эквивалентная масса	18,9984	46,0055	17,0074	33,072	60,8251	96,9873	47,98	140,935	69,9636	

В этом балансовом уравнении необходимо учитывать компоненты (показатели), концентрация которых равна или превышает 0,01 мг-экв/л. Хорошо выполненным считается анализ при расхождении между суммами в правой и левой частях уравнения $\pm 1\%$, вполне допустимым – при расхождении 2-3 %, а при погрешности, превышающей 5 %, анализ считается неточным [5].

Относительная погрешность анализа рассчитывается по формуле:

$$\chi_a = (\Sigma_a - \Sigma_k) / (\Sigma_a + \Sigma_k) \times 100 \%, \quad (2)$$

где χ_a – относительная погрешности анализов, %; Σ_a – сумма эквивалентных концентраций анионов, мг-экв/л; Σ_k – сумма эквивалентных концентраций катионов, мг-экв/л.

Очень часто при анализе содержание (Na⁺ + K⁺) не определяется, а вычисляется как разность Σ_a и Σ_k . Полученный результат наименее точный, так как в нем суммируются погрешности других определений.

В гидрохимической практике принято под общей жесткостью понимать содержание в подземных водах растворимых солей кальция и магния в мг-экв/л. Эти катионы не нормированы для питьевых вод централизованного водоснабжения и во многих случаях в отдельности не определяются при осуществлении производственного контроля и санитарно-гигиенического надзора [6]. Воспользовавшись этим тождеством, можно рассчитать суммы эквивалентной концентрации (Na⁺ + K⁺) по формуле:

$$C_{Na+K} = \Sigma_a - C_{Ca+Mg} \quad (3)$$

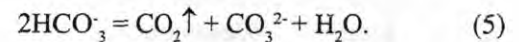
где C_{Ca+Mg} – значение, равное общей жесткости, мг-экв/л; C_{Na+K} – сумма концентраций (Na⁺ + K⁺), мг-экв/л.

Вычетом из общей жесткости концентрации кальция в мг-экв/л можно получить эквивалентную концентрацию в подземных водах магния.

Общее содержание в воде минеральных солей (минерализация вод) рассчитывается суммированием концентраций всех составляющих их анионов и катионов в мг/л, определенных лабораторными методами:

$$C_M = \Sigma_a + \Sigma_k \quad (4)$$

Протоколы лабораторных анализов как правило содержат значения сухого остатка (C_c), определенно-гравиметрическим (весовым) методом, который характеризует содержание в воде нелетучих растворенных (главным образом минеральных) и органических веществ, температура кипения которых превышает 105-110°. При «классическом» гравиметрическом определении сухого остатка в процессе нагревания выпариваемой пробы протекает химическая реакция разложения гидрокарбонат-аниона:



В результате этой реакции теряется около 50 % массы содержания в пробе гидрокарбонат-аниона [7]. Для оценки относительной погрешности минерализации вод, полученной расчетным методом, и проверки достоверности определения сухого остатка необходимо к величине сухого остатка C_c прибавить $\frac{1}{2}$ концентрации HCO_3^- , определенной лабораторным методом и получить величину приведенного сухого остатка C_{cn} :

$$C_{cn} = C_c + \frac{1}{2} C_{\text{HCO}_3^-} \quad (6)$$

Относительная погрешность определения содержания в воде минеральных солей рассчитывается по формуле:

$$\chi_m = C_M - C_{cn} / C_M \times 100 \%, \quad (7)$$

где χ_m – относительная погрешность определения содержания в воде минеральных солей, %.

Автоматизировать проверку погрешностей результатов анализов несложно в электронной таблице Excel, используя ее вычислительные возможности и вышеприведенные зависимости.

Возможности расчета погрешностей результатов анализов также заложены в программный комплекс анализа и визуализации геологических данных RockWorks (RockWare Inc.), которые реализуются запуском команды **Ion Balance**. Программой осуществляется чтение списка концентраций ионов из главной таблицы данных RockWorks, пересчет массовых концентраций каждого образца в мг-экв/л и нахождение

погрешности балансового уравнения по формуле (2). Результаты расчета записываются в отдельную колонку таблицы данных под именем **Ion Balance**. Командой **Total Dissolved Solids** находится сумма катионного и анионного состава с записью результатов в колонку под именем **TDS**.

Выявление динамических тенденций изменений химического состава вод осуществляется с целью обнаружения на ранних стадиях изменения природного состава подземных вод, развития в них процессов загрязнения.

Предлагается двухэтапная схема выявления динамических тенденций изменения химического состава вод.

На первом этапе выявляются компоненты изменения химического состава природных вод, а на втором выстраивается гипотеза направленности процесса и ее проверка.

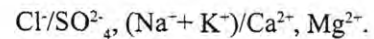
Выявление компонентов изменения химического состава природных вод строится на сопоставлении соотношений концентрации в воде главных ионов ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} на различные моменты времени по одному и тому же пункту опробования.

Для сопоставления химического состава природных вод различной минерализации и более ясного представления о соотношениях между ионами одной и той же воды, классификации химического состава подземных вод по содержанию преобладающих ионов, рассчитывается их процентное эквивалентное соотношение (% мг-экв). При вычислении % мг-экв принимают Σ_a в мг-экв/л, содержащихся в 1 л воды, за 100 % и вычисляют процент содержания каждого аниона по отношению к этой сумме. Аналогично поступают и с катионами.

Затем составляется разница между процентными соотношениями ионов на позднюю (t_2) и раннюю даты (t_1). При этом должен выдерживаться баланс, изменение Σ % мг-экв ионов на t_2 по абсолютной величине должно равняться изменению Σ % мг-экв ионов на t_1 . Наименование компонента, у которого изменилось процентное соотношение, указывает на то, какие ионы затронуты динамическими процессами. При этом за значимые принимаются изменения более 5 % мг-экв.

Направленность процесса изменения химического состава вод оценивается по знаку изменений % мг-экв. Положительный знак указывает на увеличение концентрации ионов, а отрицательный – на уменьшение их в растворенном виде. Сочетание анионов и катионов, имеющих положительный знак процентных изменений на t_2 , указывает на то, что за промежуток времени $t_2 - t_1$ их содержание увеличивалось в районе пункта опробования, т.е. они поступали в природные воды; а имеющих отрицательный знак, на то, что они приобрели малорастворимую форму или перешли в осадок. Эти сочетания анионов и катионов позволяют предположить химические формулы формирующихся малорастворимых солей, осадков, поступающих в природную воду растворов и получающихся на их основе новых веществ, определяющих свойства измененных вод. Даты начала значительных изменений в химическом составе вод можно ориентировочно определить по

изменениям угла наклона линий на графиках временного прослеживания изменения соотношений замещающих катионов и анионов, например:



На основе ретроспективного анализа, изменений компонентов и химического состава вод в целом выстраивается рабочая гипотеза динамических тенденций в изменении химического состава и свойств природных вод. Один из вариантов проверки рабочей гипотезы заключается в сопоставлении фактических изменений природного состава и свойств вод с предполагаемыми, которые могли бы произойти, если бы процессы развивались по предполагаемой гипотезе, например изменения pH, жесткости воды.

Как и в случае экспертизы протоколов химических анализов, наименее затратным способом автоматизации расчетов по выявлению динамических тенденций является использование вычислительных и графических возможностей электронной таблицы Excel. Однако следует отметить, что оперативно соотношения химического состава вод можно получить при графическом отображении главных ионов на трехлинейных диаграммах Пайпера (рис. 2) [8].

Результаты каждого анализа на этой диаграмме представляются тремя точками: двумя на треугольных полях и одной на суммирующем поле-ромбе. Грани треугольников и ромба имеют измерительные шкалы, в диапазоне от 0 до 100 % мг-экв, позволяющие однозначно зафиксировать на полях диаграммы положение анализа, в зависимости от процентного соотношения между ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Треугольные поля и ромб разбиты на зоны с характерными для них сочетаниями преобладающих ионов. Для генерализации химического состава подземных вод предпочтительно название давать по ионам, содержание которых равно или превышает 25 мг-экв %.

По попаданию точек в ту или иную зону трехлинейных диаграмм можно быстро охарактеризовать химический состав вод, адресно подчеркнуть различия и сходства вод разных типов и, что важно, оперативно проанализировать большие массивы данных. Кроме того, если две группы данных сходятся на графике вдоль двух прямых к одной общей точке, можно определить общий источник ионов. Концентрации различных компонентов, находящиеся в определенных соотношениях, указывают на смешение (разбавления) вод разной минерализации. Размещение на трехлинейной диаграмме данных по одному и тому же пункту опробования на различные даты позволяет отследить динамику изменения химического состава вод во времени, выявить направленность процессов замещения ионов.

Построение трехлинейных диаграмм автоматизировано в программном комплексе анализа и визуализации геологических данных RockWorks (RockWare Inc.) и других программах гидрохимического направления.

Рассмотрим на конкретном примере экспертизу протоколов исследований воды и выявления динамических тенденций изменений химического состава вод для участка водозабора ОАО «Белая».

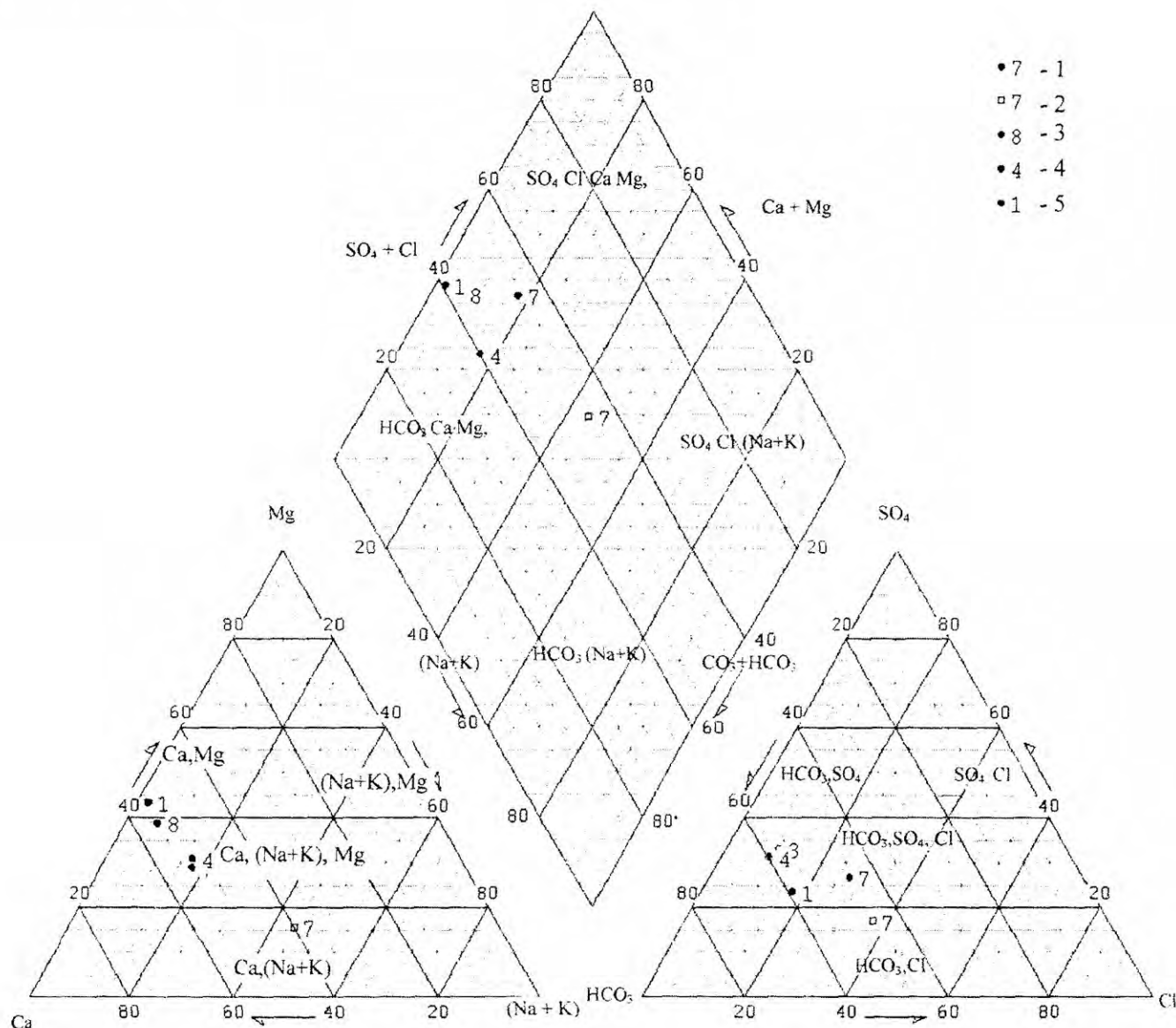


Рис. 2. Характеристика химического состава подземных вод на участке водозабора ОАО «Белая»

Условные обозначения:

1 – химический анализ по скважине № 7 от 08.12.1995 г.; 2 – химический анализ по скважине № 7 от 16.05.2000 г.; 3 – химический анализ по скважине № 8 от 08.12.1995 г.; 4 – химический анализ по скважине № 4 от 08.12.1995 г.; 5 – химический анализ по скважине № 1 от 08.12.1995 г.

Таблица 2

Исходные данные и результаты расчета погрешности химических анализов по эксплуатационным скважинам водозабора ОАО «Белая»

№ строки	Наименование колонок в электронной таблице Excel														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	№ Сква.	Дата	Na+K, мг/л	Na+K, мг-экв/л	Ca, мг/л	Ca, мг-экв/л	Mg, мг/л	Mg, мг-экв/л	Cl, мг/л	Cl, мг-экв/л	HCO ₃ , мг/л	HCO ₃ , мг-экв/л	SO ₄ , мг/л	SO ₄ , мг-экв/л	Fe, мг/л
2	7	08.12.1995	52,8	2,30	140,1	6,99	46,1	3,79	122,5	3,46	354,5	5,81	163	3,39	
3	7	16.05.2000	140	6,09	105,8	5,28	25,2	2,07	170,4	4,81	366	6,00	106,6	2,22	0,42
4	8	08.12.1995	13,8	0,60	108	5,39	46,2	3,80	34,31	0,97	343,4	5,63	157	3,27	
5	4	08.12.1995	40,9	1,78	112,2	5,60	40,1	3,30	34,8	0,98	400,4	6,56	165	3,44	
6	1	08.12.1995	4,6	0,20	108,2	5,40	52,2	4,29	53,8	1,52	316,8	5,19	99	2,06	

№ строки	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA
1	Fe, мг-экв/л	NO ₃ , мг/л	NO ₃ , мг-экв/л	Жест., мг-экв/л	pH	Cc, мг/л	Cсп, мг/л	Cм, мг/л	Σ _a , мг-экв/л	Σ _к , мг-экв/л	Σ _a , %	Σ _к , %
2	0	17	0,27	10,8	7,2	718,8	896,1	896	12,93	13,08	-0,56	0,00
3	0,02	4,4	0,07	7,36	8,5	755	938	918,8	13,09	13,45	-1,36	-2,09
4	0	2	0,03	9,2	7,2	532,8	704,5	704,7	9,90	9,79	0,54	0,03
5	0	3	0,05	8,9	7	596,2	796,4	796,4	11,03	10,67	1,62	0,00
6	0	9,3	0,15	9,7	6,8	512,8	671,2	643,9	8,92	9,89	-5,17	-4,24

Водозабор предприятия ОАО «Белаци» расположен на левом борту долины р. Везелка в северо-западной части г. Белгорода. Четырьмя водозаборными скважинами (№ 1, 2, 4, 7) используются турон-маастрихтский и одной (№ 8) альб-сеноманский водоносные горизонты. Основными водовмещающими породами турон-маастрихтского водоносного горизонта являются мело-мергельные отложения верхнемелового возраста, а альб-сеноманский водоносный горизонт приурочен к пескам нижнего мела.

Первичные результаты отдельных химических анализов проб, отобранных из водозаборных скважин в 1995, 2000 гг. введены в мг/л в столбцы С, Е, G, I, K, M, O, Q, S, T, U электронной таблицы Excel со строки 2 до строки 6 (таблица 2).

Для расчета, например, содержания в воде (Na⁺+K⁺) в мг-экв/л в ячейке D2 необходимо в эту ячейку записать формулу C2/23. Для записи формулы ставим курсор в ячейку D2, вводим последовательно с клавиатуры знак «=», выражение C2/23 и нажимаем клавишу «Enter». В ячейке D2 появляется число 2,30. Здесь: C2 – адрес ячейки, в которой находится значение содержания Na в мг/л; 23 – эквивалентная масса Na, поскольку ему, как правило, принадлежит основная доля в сумме (Na⁺+K⁺); 2,30 – содержание (Na⁺+K⁺) в мг-экв/л в пробе скважины 7 за 1995 г.

Количество десятичных знаков в ячейке, столбце, таблице задается командами Excel «Формат»/«Ячейки»/«Число». Для расчета содержания в воде (Na⁺+K⁺) в мг-экв/л в ячейках D3-D6 ставим курсор в ячейку D2

(в строке формул появится выражение «=C2/23»), выполняем команду «Копировать», затем выделяем ячейки D3-D6 и выполняем команду «Вставить». В ячейках D3-D6 появятся расчетные значения (таблица 2). Вычисления для остальных компонентов выполняем аналогичным образом.

Сумма анионов (Σ_a) в пробе скважины № 7 за 1995 г. находится путем записи в ячейку X2 по аналогии с (Na⁺+K⁺) выражения «=J2+L2+N2+R2», а сумма катионов (Σ_к) – путем записи в ячейку Y2 выражения «=D2+F2+H2+P2», которые потом копируются соответственно в ячейки X3-X6 и Y3-Y6.

Относительная погрешность анализа (χ_a) по пробе скважины № 7 за 1995 г. находится путем записи в ячейку Z2 выражения «=(X2-Y2)*100/(X2+Y2)», минерализация вод (C_м) находится путем записи в ячейку W2 выражения «=C2+E2+G2+I2+K2+M2+O2+Q2», величина приведенного сухого остатка (C_{сд}) находится путем записи в ячейку V2 выражения «=U2+1/2*K2», относительная погрешность определения минерализации (χ_м) находится путем записи в ячейку AA2 выражения «=(W2-V2)*100/W2», которые потом копируются в соответствующие ячейки для расчета по другим пробам.

Результаты расчетов приведены в таблице 2, из которой видно, что протокол анализов по скважине № 1 находится на грани приемлемости. Отрицательный знак χ_м указывает на заниженность определенных концентраций компонентов лабораторными методами (минерализация вод оказалась меньше приведенного сухого остатка), а отрицательный знак χ_a на то, что предположительно занижены концентрации анионов.

Таблица 3

Исходные данные и результаты расчета соотношений ионов по скважинам водозабора ОАО «Белаци»

№ строк	Наименование колонок в электронной таблице Excel														
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	№ Скв.	Дата	Na+K, мг/л	Na+K, мг-экв/л	Na+K, %мг-экв	Ca, мг/л	Ca, мг-экв/л	Ca, % мг-экв	Mg, мг/л	Mg, мг-экв/л	Mg, % мг-экв	Cl, мг/л	Cl, мг-экв/л	Cl, % мг-экв	HCO ₃ , мг/л
2	7	08.12.1995	52,8	2,30	17,55	140,1	6,99	53,46	46,1	3,79	28,99	122,5	3,46	27,30	354,5
3	7	16.05.2000	140	6,09	45,30	105,8	5,28	39,28	25,2	2,07	15,42	170,4	4,81	36,90	366
4	8	08.12.1995	13,8	0,60	6,13	108	5,39	55,06	46,2	3,80	38,81	34,3	0,97	9,81	343,4
5	4	08.12.1995	40,9	1,78	16,66	112,2	5,60	52,45	40,1	3,30	30,89	34,8	0,98	8,94	400,4
6	1	08.12.1995	4,6	0,20	2,02	108,2	5,40	54,58	52,2	4,29	43,40	53,8	1,52	17,30	316,8

№ строк	P	Q	R	S	T	U	V	W	X
1	HCO ₃ ⁻ , мг-экв/л	HCO ₃ ⁻ , % мг-экв	SO ₄ ⁻² , мг/л	SO ₄ ⁻² , мг-экв/л	SO ₄ ⁻² , % мг-экв	Σа, мг-экв/л	Σк, мг-экв/л	Химический состав вод	Тип вод
2	5,81	45,89	163	3,39	26,81	12,66	13,08	HCO ₃ 46 Cl27 SO ₄ 27/Ca54 Mg29	2
3	6,00	46,05	106,6	2,22	17,04	13,02	13,44	HCO ₃ 46 Cl37/Na43 Ca41	3
4	5,63	57,05	157	3,27	33,14	9,86	9,79	HCO ₃ 57 SO ₄ 33/Ca55 Mg39	2
5	6,56	59,77	165	3,44	31,29	10,98	10,67	HCO ₃ 60 SO ₄ 31/Ca53 Mg31	2
6	5,19	59,19	99	2,06	23,50	8,77	9,89	HCO ₃ 59 / Ca55 Mg43	1

Для выявления компонентов изменения химического состава природных вод модифицируем таблицу 2, оставив в ней главные ионы в мг/л и мг-экв/л, Σа, Σк и добавив колонки для расчета % мг-экв главных катионов и анионов, состава и типа вод.

Расчет, например, для (Na⁺+K⁺) % мг-экв в пробе по скважине № 7 за 1995 г. (в ячейке E2) осуществляется по выражению «=D2*100/V2». Аналогично производятся расчеты и для остальных ионов (таблица 3). В этой таблице «подсвечены» катионы и анионы, содержание которых в воде равно или превышает 25 % мг-экв, в столбце W приведен химический состав вод, а в столбце X выделены их основные типы. Как правило, в названии химического состава вод впереди ставится название ионов, имеющих большие содержания. Названия анионов ставятся впереди названия катионов. Так, например, вода, состав которой выражен формулой HCO₃46Cl37/ Na43Ca41, называется гидрокарбонатно-хлоридной натриево-кальциевой. В данном случае по химическому составу выделено три типа вод: 1 – природный; 2 – смешанный; 3 – измененный (появились новые по сравнению с природным составом анионы и катионы).

Определение баланса химических составов вод на 1995 и 2000 гг. выполнили по скважине № 7 (рис. 3, таблица 4) путем вычета из процентных соотношений ионов на 16.05.2000 г. процентных соотношений на 08.12.1995 г.

Полученные данные указывают на то, что за рассматриваемый период в подземных водах в пределах водозахватной зоны скважины №7 произошло увеличение содержания (Na⁺+K⁺) на 27 % мг-экв, Cl⁻ на 10 % мг-экв, и уменьшение SO₄⁻² на 10 % мг-экв, Ca²⁺ на

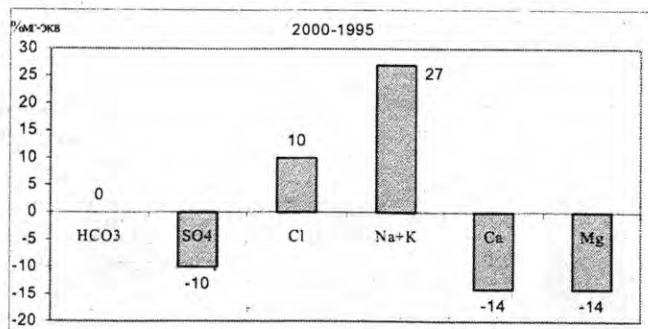


Рис. 3. Баланс ионов по скважине № 7

Таблица 4
Баланс ионов в % мг-экв по скважине № 7

Ионы\Дата	08.12.1995	16.05.2000	2000-1995
HCO ₃	46	46	0
SO ₄	27	17	-10
Cl	27	37	10
Na+K	18	45	27
Ca	53	39	-14
Mg	29	15	-14

14 % мг-экв, Mg²⁺ на 14 % мг-экв, а содержание HCO₃⁻ не изменилось. Разница между пришедшими в раствор ионами и вышедшими из него составляет 1 % мг-экв, что допустимо.

В силу того что водовмещающие породы не содержат хлоридов натрия, можно предположить, что произошло поступление их в водозахватную зону скважины извне, а из раствора в труднорастворимые соли перешли сульфаты кальция и магния. Согласно данному предположению должна уменьшиться жесткость вод и увеличиться щелочность подземных вод, что и подтверждается результатами анализа (таблица 2). Жесткость вод по скважине № 7 уменьшилась с 10,8 до 7,36 мг-экв, а pH среды изменилась в сторону увеличения щелочности от 7,2 до 8,5. Причем, как следует из рис. 4, наиболее интенсивные изменения в составе вод произошли с конца 1995 г. по первый квартал 1998 г. Проведенными впоследствии натурными обследованиями установлено наличие соляной ямы на территории соседнего предприятия, в которой готовился технологический 28 % раствор NaCl для регенерации катионитов, используемых для умягчения воды на котельной. Поступление этого раствора в подземные воды и вызвало изменение их химического состава.

Пример отображения на трехлинейной диаграмме динамики изменения химического состава вод по скважине № 7 и данных, представленных в таблице 2, с помощью RockWorks показан на рис. 2.

Для построения диаграммы были открыты шаблоны файлов HydroChem.atd и HydroChem.tem и в первый скопированы из электронной таблицы Excel значения показателей в мг/л. В результате запуска команды Piper Diagram произведено чтение списка концентраций ионов из шаблонных файлов, пересчет массовых

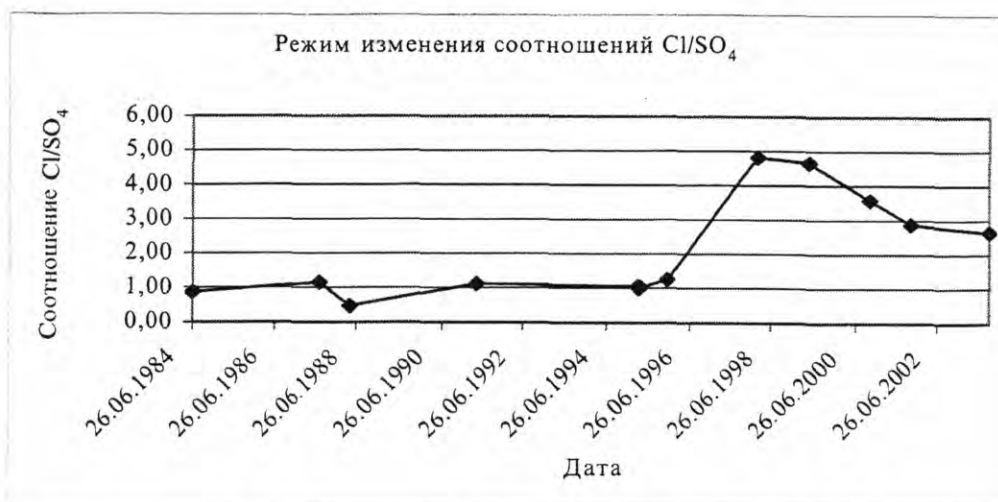


Рис. 4. Расчет фоновых значений показателей качества подземных вод

концентраций каждого анализа в миллиграмм-эквивалент на литр и % мг-экв и отображение их на трехлинейной диаграмме в окне RocPlot.

По Н.Ф. Реймерсу природный фон – естественная концентрация или степень воздействия природных веществ и др. агентов на что-либо [9]. Фоновые значения являются базой сравнения при оценке изменения природного (естественного) состояния качества вод в результате техногенного и антропогенного воздействия [1], используются при прогнозных расчетах миграции загрязнения в подземных водах, разработке водоохраных мероприятий [10,11].

При таком широком применении этого показателя в гидрогеохимии отсутствуют четкие подходы к его расчету, что в значительной степени затрудняет и автоматизацию этих работ.

Расчет фонового содержания показателей также осложнен неоднозначностью результатов химических анализов.

Так чувствительность методик количественной оценки макрокомпонентов, определяющих химический состав подземных вод, сухого остатка довольно высокая и позволяет получать значимые величины. В то же время чувствительность методик определения микрокомпонентов, показателей загрязнения подземных вод, как правило, не дает такой однозначности, констатируя, что содержание показателей меньше определенной величины. Данная ситуация проиллюстрирована на примере широкого диапазона изменения показателей качественного состава питьевых вод муниципальных водозаборов г. Белгорода за период 1996-2000 гг. (таблица 5).

В области охраны почв существует три подхода к определению фонового содержания в почвах химических веществ:

- 1) если значения показателей распределены по нормальному закону, то за фоновое содержание принимают их среднее арифметическое значение;
- 2) когда кривая распределения отличается от нормальной, за оценку среднего значения может быть принято медианное значение;

3) если характер распределения имеет вид бимодальной (два максимума) кривой, то за фоновое значение принимается левый максимум функции [12].

По мнению авторов первый подход приводит к значительному завышению фонового значения, которое практически соответствует его среднему. К тому же не все обработчики данных владеют статистическими методами, что затрудняет выполнение расчетов.

Для практического использования предлагается поэтапный подход к расчету фоковых значений.

На первом этапе обработки данных для избавления от неоднозначности результатов анализов выполняется их схематизация, которая заключается в присвоении:

- 1) нулевых значений показателей для компонентов, у которых отношение порога чувствительности методики и ПДК менее или равно 0,01;
- 2) значений показателей, равных порогу чувствительности методики, если ее отношение к ПДК более 0,01.

Например:

Методика анализов позволяет определять содержание NO_3^- (нитратов) в воде с концентрацией более или равной 0,1 мг/л, а ПДК NO_3^- равно 45 мг/л. Тогда отношение $0,1/45 = 0,002$, что позволяет в выборке результатов анализов для расчета фоковых значений для показателей с содержанием $NO_3^- < 0,1$ присвоить значение 0.

Методика анализов позволяет определять содержание As в воде с концентрацией более или равной 0,01 мг/л, а ПДК As равно 0,05 мг/л. Тогда отношение $0,01/0,05 = 0,2$, что обуславливает в выборке результатов анализов для расчета фоковых значений для показателей с содержанием As $< 0,01$ присвоить значение 0,01.

В результате схематизации результатов анализов мы получаем неоднородную выборку, в которой показатели могут изменяться в диапазоне от нулевых значений до значений, превышающих ПДК. Проанализировать эту выборку с помощью аппарата математической статистики возможно, если она соответствует известным законам распределения.

Закон распределения представляет собой некоторую абстрактную математическую модель, при помо-

Обобщенные показатели качества состава источников водоснабжения муниципальных водозаборов г. Белгорода за период 1996-2000 гг.

Наименование объектов, производительность насосов (Q), м ³ /час, местоположение	Эстетические свойства		Химическая безвредность, мг/л		Радиационная безопасность, Бк/л	Физиологическая полноценность, мг/л
	Органолептические показатели, град; мг/л	Солевой состав, мг/л	Солевой и газовый состав	Токсичные металлы		
Муниципальный водозабор № 1, Q-63 г. Белгород, жилая застройка	Запах 0-3,0 Цвет: 0 Мутн. 0,0-1,83 рН 6,8-7,5	Cl ⁻ 11-337 SO ₄ ⁻² 120-210	NO ₃ <0,1-92 CO ₂ 47-123	Fe <0,05-0,37 Mn <0,01-0,09 Cu <0,02-0,04 Sr 1,9 Ni <0,001-0,035	mgO ₂ /л 0,3-4,1 NH ₄ <0,05-1,36 NO ₂ <0,003-0,27	Сух. ост. 606-1124 Жест. 9,5-16 Ca 137-235 F 0,29-0,39
Муниципальный водозабор № 2, Q-63 г. Белгород, жилая застройка	Запах 0 Цвет: 0 Мутн. 0,0-1,5 рН 6,9-7,4	Cl ⁻ 89-212 SO ₄ ⁻² 56-162	NO ₃ 15-76 CO ₂ 46-119	Fe <0,05-0,07 Sr 1,0 Ni <0,001-0,023	mgO ₂ /л 0,45-6,3 NO ₂ <0,003-0,006	Сух. ост. 487-816 Жест. 8,9-10,7 Ca 132-175 F 0,25-0,41
Муниципальный водозабор № 3, Q-63-160 г. Белгород, пойма р. Гостенка	Запах 0-2 Цвет: 0-4,5 Мутн. 0,0-5 и более рН 6,8-7,8	Cl ⁻ 16-59,4 SO ₄ ⁻² 80-493	NO ₃ <0,1-27,8 CO ₂ 30,8-119	Fe <0,05-0,39 Sr до 1,8 Ni <0,001-0,024	mgO ₂ /л 0,66-3,6 NH ₄ <0,05-0,31 NO ₂ <0,003-0,019	Сух. ост. 474-899 Жест. 6,9-12,4 Ca 101-198 F 0,14-0,42
Муниципальный водозабор № 4, Q-25-120 г. Белгород, северная часть поймы р. Сев. Донец	Запах 1-4 Цвет: 0 Привк. 1-4 Мутн. 0,0-5 и более рН 5,8-8	Cl ⁻ 8,8-67 SO ₄ ⁻² 69-232	NO ₃ <0,1-3,2 H ₂ S 0,02-1,47 CO ₂ 24-135	Fe <0,05-1,32 Mn <0,01-0,02 Cu <0,02-0,058 Sr до 3,3 Ni <0,001-0,08	mgO ₂ /л 0,31-3,79 NH ₄ 0,33-1,22 NO ₂ <0,003-0,047	Сух. ост. 419-687 Жест. 6,58-10,39 Ca 96,19-171 F 0,28-0,54
Муниципальный водозабор № 5, Q-120 г. Белгород, северная часть поймы р. Везелка	Запах 0-2 Цвет: 0 Привк. 0-2 Мутн. 0,0-5 и более рН 7-7,6	Cl ⁻ 11,9-25,8 SO ₄ ⁻² 94-178	NO ₃ 0,5-46,4 H ₂ S до 0,06 CO ₂ 30,4-74,4	Fe <0,05-0,23 Sr до 3,8 Ni <0,001-0,024 Al <0,02-0,08	mgO ₂ /л 0,19-3,1 NH ₄ <0,05-0,41 NO ₂ <0,003-0,097	Сух. ост. 441-613 Жест. 6,76-8,68 Ca 100,2-140,28 F 0,26-0,4
Муниципальный водозабор № 6, Q-120, г. Белгород, северная часть поймы р. Сев. Донец	Запах 2-4 Цвет: 0 Привк. 2-4 Мутн. 0,0-1,18 рН 7,0-7,5	Cl ⁻ 9,94-16,56 SO ₄ ⁻² 59-86,5	NO ₃ <0,1-0,1 H ₂ S 0,02-0,19 CO ₂ 38,9-62,5	Fe <0,05-0,29 Cu <0,02-0,026 Sr до 4,5 Ni <0,001-0,035	mgO ₂ /л 0,52-1,68 NH ₄ 0,2-0,73 NO ₂ <0,003-0,098	Сух. ост. 392,8-481 Жест. 6,61-7,97 Ca 103,21-132,28 F 0,35-0,44

щи которой описываются экспериментально наблюдаемые величины.

При гидрогеохимических исследованиях распределения изучаемые показатели часто отклоняются от нормального закона. Во многих случаях это бывает обусловлено тем, что реальные процессы наблюдения протекают во времени и с течением последнего в распределениях случайных величин происходят существенные изменения, также на это накладываются погрешности лабораторных определений, схематизации результатов, приводящие к неоднородности выборки.

Тем не менее, во многих исследованиях используют гипотезу нормального распределения не в силу того, что она наилучшим образом описывает «эмпирический материал», а только потому, что нормальное распределение является хорошо разработанной математической моделью, которой удобно пользоваться при статистическом анализе. Необходимое условие

сходности экспериментального и нормального теоретического распределения – одинаковый порядок величин возможных отклонений.

На практике тщательный анализ процесса или условий, которые приводят к наблюдаемым значениям, часто позволяет разбить наблюдения на две или большее число групп, каждая из которых соответствует нормальному распределению случайной величины [13].

В связи с этим на втором этапе обработки данных выполняется группировка значений. Наиболее практично при выборке до 10 значений – группировать показатели с одним, реже двумя порядками значений. При больших выборках авторами для формирования однородных групп предлагается использовать способ разбивки выборки путем поэтапного нахождения средней арифметической величины показателей, которая в следующей группе принимается за верхнюю границу выборки до тех пор, пока выборка не будет соответствовать нормальному закону распределения.

Таблица 6

Исходные данные для расчета фоновых значений

N	Дата	NO ₃ ⁻ , мг/л	Вторая группа данных	
			Знач. ≤ 10,64	Знач. > 10,64
	Первичные данные			
1	29.01.96	1,77	1,77	
2	19.06.96	3,23	3,23	
3	29.10.96	1,77	1,77	
4	20.03.97	2,40	2,4	
5	18.07.97	1,40	1,4	
6	26.11.97	2,30	2,3	
7	27.04.98	0,50	0,5	
8	30.09.98	2,40	2,4	
9	15.12.98	4,99	4,99	
10	05.05.99	3,63	3,63	
11	25.06.99	4,17	4,17	
12	04.10.99	0,65	0,65	
13	07.02.00	0,55	0,55	
14	21.03.00	1,0	1,0	
15	24.07.00	0,82	0,82	
16	13.11.00	1,09	1,09	
17	29.01.96	12,97		12,97
18	19.06.96	18,30		18,3
19	29.10.96	16,30		16,3
20	20.03.97	23,00		23
21	18.07.97	26,00		26
22	26.11.97	14,20		14,2
23	27.04.98	19,75		19,75
24	30.09.98	24,00		24
25	15.12.98	20,62		20,62
26	05.05.99	23,14		23,14
27	25.06.99	16,24		16,24
28	04.10.99	17,60		17,6
29	07.02.00	24,40		24,4
30	21.03.00	19,00		19
31	24.07.00	12,54		12,54
32	13.11.00	20,75		20,75
	Сред. арифм. 10,64		Сред. арифм. 1,98	
			Сред. арифм. 19,3	

На третьем этапе обработки определяем фоновое значение. В качестве фонового значения рекомендуется принимать наименьшее среднеарифметическое значение начиная со второй группы выборок, даже если первичная выборка после схематизации соответствует нормальному закону распределения. Обязательно указываются гидрогеологический подрайон (район), временной интервал, для которого выполнено определение фонового значения, и гидрогеологическое подразделение (водоносные горизонт, комплекс, система). Этим осуществляется пространственная, временная и возрастная привязка фоновых значений качества подземных вод.

Рассмотрим пример расчета фонового значения нитратов в турон-маастрихтском водоносном горизонте по 1-й и 2-й водозаборным скважинам муниципального водозабора № 5 в Северскодонецком гидрогеологическом районе (Белгородская область). Используются исходные данные за период 1996-2000 гг. (таблица 6).

Интервал изменения значений NO_3^- в выборке из 32 значений составляет 0,5-26 мг/л. Поскольку результаты химических анализов выше предела чувствительности методики, то схематизацию их не производим. Находим среднее арифметическое значение первичных данных, которое составляет 10,64 мг/л и явно завышено для принятия в качестве фонового значения. Далее это значение принимаем за границу разграничения первичных данных на группу с концентрацией нитратов равной и менее 10,64 мг/л и группу с концентрацией более 10,64 мг/л. В первую группу попадают показатели с 1 по 16, а во вторую с 17 по 32. Такое разграничение просматривается и при визуальном анализе, когда выборка не очень большая, но сделать это при большем массиве данных затруднительно. Затем находим среднее арифметическое из группы с минимальными значениями, которое получается равным 1,98 мг/л. После округления до целых (2 мг/л) это значение NO_3^- принимаем за фоновое в районе 1-й и 2-й водозаборных скважин в период с 1996 по 2000 гг.

Среднее арифметическое из группы значений с концентрацией более 10,64 мг/л равно 19,3 мг/л и может быть принято при оценке экологического и санитарно-гигиенического состояния подземных вод за границу развития аномальных концентраций для данной территории.

Для автоматизации работ целесообразно использовать вычислительные возможности электронной таблицы Excel или ей подобной. Возможностью статистической обработки наделена программа RockWorks.

В результате использования данной методики в водоносных горизонтах, являющихся основными источниками водоснабжения городов Белгород, Старый Оскол, Новый Оскол, Алексеевка, Валуйки, Грайворон, Короча выявлено: 1 объемный, 10 площадных, 8 локальных очагов загрязнения и 9 гидрохимических аномалий. Установлено, что часть из этих техногенных и антропогенных объектов угрожает запасам питьевых вод муниципальных водозаборов. Основными источниками формирования очагов загрязнения и гидрохимических аномалий являются неканализованные промышленные и хозяйственные стоки. Выявлено также, что в отдельных очагах загрязнения содержание хло-

ридов, сульфатов, натрия, нитратов, минерализации превышает нормы в несколько раз.

При этом установлено, что подаваемая населению питьевая вода главным образом неблагоприятна по органолептическим показателям из-за повышенного содержания железа и требует умягчения. Для 34 объектов водоснабжения разработаны мероприятия и рекомендации по улучшению качества подаваемой населению питьевой воды.

При этом установлено, что подаваемая населению питьевая вода главным образом неблагоприятна по органолептическим показателям из-за повышенного содержания железа и требует умягчения. Для 34 объектов водоснабжения разработаны мероприятия и рекомендации по улучшению качества подаваемой населению питьевой воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. СП 2.1.5. 1059-01. Гигиенические требования к охране подземных вод от загрязнения. – М., 2002.
2. Квачев, В.Н. Об экологическом состоянии источников питьевых вод городов Белгородской области / В.Н. Квачев, О.Н. Рогачева, В.И. Евдокимов и др. // Вопросы осушения, горнопромышленной геологии и охраны недр, геомеханики, промышленной гидротехники, геоинформатики, экологии : материалы седьмого междунар. симпозиума. – Белгород, 2003. – С. 458-466.
3. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – М., 1999.
4. Соколов, И.Ю. Таблицы и номограммы для расчета химических анализов природных вод / И.Ю. Соколов. – М. : Недра, 1974. – 160 с.
5. Кульский, Л.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский и др. – Киев, 1980. – 120 с.
6. СанПиН 2.1.4.1074-01. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М., 2001.
7. Муравьев, А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев. – СПб. : Кристалл, 1999. – 232 с.
8. Piper, A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses: American Geophysical Union Transactions. – 1944. – № 33. – 136 p.
9. Реймерс, Н.Ф. Природопользование : словарь-справочник. – М., 1990. – 638 с.
10. Бочеввер, Ф.М. Гидрогеологическое обоснование защиты подземных вод и водозаборов от загрязнений / Ф.М. Бочеввер, С.Е. Орадовская. – М. : Недра, 1972. – 128 с.
11. Бочеввер, Ф.М. Защита подземных вод от загрязнения / Ф.М. Бочеввер, Н.Н. Лапшин, С.Е. Орадовская. – М. : Недра, 1979. – 254 с.
12. Орлов, Д.С. Химическое загрязнение почв и их охрана : словарь-справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др. – М., 1991. – 303 с.
13. Тютюнова, Ф.И. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения / Ф.И. Тютюнова, И.Я. Пантелеев, Т.И. Пантелеева. – М. : Недра, 1978. – 208 с.
14. Смирнова, А.Я. Экология подземных вод бассейна Верхнего Дона / А.Я. Смирнова, А.И. Бородкин. – Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2003. – 180 с.