

**МЕТОДИЧЕСКИЕ
РЕКОМЕНДАЦИИ**

**ПО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ
СОСТОЯНИЯ**

ЛОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

МОСКВА-1985

АКАДЕМИЯ НАУК СССР МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ
РЕКОМЕНДАЦИИ
ПО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ
СОСТОЯНИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД**

Одобрено Бюро Межведомственного Совета
по проблеме: " Научные основы геохимических
методов поиска месторождений
полезных ископаемых"



МОСКВА-1985

Поступление техногенных химических элементов в водные объекты является результатом человеческой деятельности. Дальнейшее их распределение осуществляется природными механизмами миграции, обусловленными антропогенные потоки рассеяния — зоны загрязнения водных систем. Характеристики потоков рассеяния — состав, степень концентрации, формы нахождения, интенсивность водной миграции и биологического поглощения химических элементов — определяют качество водной среды.

В Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) проводится широкий комплекс работ по геохимическому изучению окружающей среды [38]. Их составной частью являются исследования процессов загрязнения водных систем химическими элементами.

В 1982 г. в ИМГРЭ были подготовлены и изданы Методические рекомендации по применению геохимических методов при изучении и оценке загрязнения окружающей среды [25, 26, 27]. В Методических рекомендациях по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков на основе проведенных исследований и литературных обобщений приведены геохимические характеристики антропогенных потоков рассеяния, обоснованы и описаны общие методические принципы их изучения. В частности, в этих Рекомендациях показано, что при изучении загрязнения водных систем рационально выделять три этапа, различающихся решаемыми задачами: 1) начальный — рекогносцировочные исследования геохимических особенностей состояния водной среды (рекогносцировочные геохимические работы); 2) средний (основной) — выделение и оконтуривание на местности антропогенных потоков рассеяния (геохимическое картирование); 3) завершающий — детальные геохимические и биогеохимические исследования аномалий (детальные эколого-геохимические исследования).

Применение методов прикладной геохимии при исследовании загрязнения водной среды начато лишь в самые последние годы, поэтому изданные ранее Методические рекомендации позволили показать только принципиальную возможность их применения. Наилучше полно были рассмотрены особенности методики и организации работ на первых двух этапах. Характеристика исследований завершающего этапа была лишь намечена.

В данной работе подробно изложены задачи, методические приемы и особенности организации детальных геохимических исследований

УДК 550.82.001.4:556.388

Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. М.: ИМГРЭ, 1985, 48 с.

Целиком посвященной разработке методики геохимических работ, посвященной разработке методики геохимических работ при изучении окружающей среды.

В настоящей работе на основе проведенных исследований и обобщения литературного материала обосновывается и описывается методика изучения водных систем на этапе детальных исследований. Ил. 6, табл. 13, облитопр. 59 назв.

Ответственный редактор

С.В. Григорян

Составители:

Ю.Б. Сагет, Е.П. Ягин

Институт минералогии, геохимии

и кристаллохимии редких элементов, 1985 г.

При выборе местоположения последних обычно учитывают особенности смешения сточных и речных вод, т.е. нижний створ располагается, как правило, в зоне практически полного смешения. При наличии группы источников загрязнения верхний створ (фоновый) располагается выше первого источника, нижний - ниже последнего. Количество опорных вертикалей в створе определяется условиями смешения: при неоднородном химическом составе в створе устанавливается не менее трех вертикалей - на струе и у берегов; при однородном распределении опробуется одна вертикаль - на струе реки.

В зависимости от размера водотока и численности населения города, пункты контроля подразделяют на четыре категории, различающиеся периодичностью контроля качества воды и его программой (табл.1). Контроль за распределением металлов и других химических элементов (в том числе компонентов общедолевого состава) проводится в основные фазы водного режима (семь раз в году) или ежемесячно.

Наблюдение за качеством поверхностных вод в пункте контроля проводят в соответствии с разработанными Гидрохимическим институтом Указаниями [8]. Химический анализ проб воды выполняется в соответствии с Руководством [36]. Согласно данному Руководству, пробы воды фильтруются через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, и дальнейшее исследование распределения химических элементов ведется только для растворенных форм.

Госкомгидромет осуществляет изучение, учет и контроль за состоянием всех поверхностных вод. Кроме того, контроль за качеством и распределением пресных вод между водопользователями и водопотребителями осуществляется службами Минводхоза СССР, Минздрава СССР, Министерства рыбного хозяйства СССР; определенный объем наблюдений выполняется заводскими лабораториями. Но в целом принцип организации работ, особенно химико-аналитических, назначен только отличаются от рассмотренных выше. В то же время должная согласованности между этими организациями не существует.

Как известно, служба контроля является информационно и основными задачами контроля являются [28]:

- систематическое получение как отдельных, так и обобщенных во времени и пространстве данных о качестве вод;

- обеспечение соответствующих органов и организацией систематической информации и прогнозами о качестве воды водоемов и водотоков и экстренной информацией о резких изменениях загрязненности воды.

5

ний, позволяющих дать количественную оценку состояния поверхностных водных систем. Сбор и обработка материалов проведены Е.П.Яниным под участии Л.И.Кашиной и Н.И.Разенковой под научным руководством Ю.Е.Света. Составителями рекомендаций являются Ю.Е.Свет и Е.П.Янин.

1. Геохимические основы методики исследования при детальной оценке состояния поверхностных водных систем

В настоящее время оценка состояния водной среды и принятие мер к ее улучшению и охране проводятся на основе информации, получаемой в рамках функционирующей Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды ОГСЖ [14].

Контроль качества поверхностных вод осуществляется Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды в соответствии с ГОСТом Г.1.3.07-82 [31]. Установлены единые требования к построению сети контроля, проведению наблюдений и обработке получаемых данных. Основные принципы организации наблюдения и контроля качества поверхностных вод изложены в разработанных Гидрохимическим институтом Методических указаниях [28]. В них рассматриваются принципы формирования сети пунктов контроля качества поверхностных вод и установления местоположения створов, а также периодичность и программы проведения контроля.

Пункты контроля организуют в первую очередь на водоемах и водотоках, имеющих народнохозяйственное значение, а также подверженных значительному загрязнению промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. Располагаются пункты контроля с учетом размещения потенциальных источников загрязнения, выявляемых так называемыми экспедиционными наблюдениями. Последние представляют собой, как правило, разовые исследования состояния рек, целью которых является визуальный осмотр состояния водотоков, уточнение мест и режима сброса сточных вод, их количество и состав, определение створа полного смешения речных и сточных вод, выявление характерных для данного пункта загрязняющих веществ путем анализа единичной пробы воды. В пункте контроля организуют один или несколько створов. Обычно при наличии организованного сброса сточных вод один створ располагается на I км выше сброса сточных вод (он считается фоновым), другие - ниже.

4

Т а б л и ц а I

Периодичность проведения контроля и виды программ контроля по гидрохимическим показателям в системе ОГСНК [28]

Периодичность проведения контроля	Категория пункта контроля			
	I	II	III	IV
Ежедневно	Сокращенная программа I	Визуальные наблюдения	-	-
Ежедневно	Сокращенная программа 2	Сокращенная программа I	-	-
Ежемесячно	Сокращенная программа 3			

В основные фазы водного режима Обязательная программа

Примечания. I. Обязательная программа: расход воды; скорость течения; запахи; визуальные наблюдения; t° , цветность; прозрачность; запахи; растворенные в воде кислород и CO_2 ; мутность; рН; ΣH ; хлориды; сульфаты; гидрокарбонаты; кальций; магний; натрий; калий; общая минерализация; ХПК; БПК₅; NO_2^- ; NO_3^- ; NH_4^+ ; фосфаты; общее железо; кремний; нефтепродукты; СПЛАВ; фенолы; металлы (определяются в зависимости от профиля предприятия).

2. Сокращенная программа I: расход; визуальные наблюдения; t° ; растворенный кислород; удельная электропроводность.

3. Сокращенная программа 2: расход; визуальные наблюдения; t° ; рН; уд. электропроводность; мутность; ХПК; БПК₅; концентрация 2-3-х загрязняющих веществ, основных в данном пункте.

4. Сокращенная программа 3: расход; скорость течения; визуальные наблюдения; t° ; рН; мутность; растворенный кислород; ХПК; БПК₅; концентрация всех загрязняющих веществ в данном пункте контроля веществ.

Основное требование к подобной информации - ее своевременность и объективность. Данные последних лет показывают, что на основе информации, получаемой различными службами, зачастую невозможно достаточно объективно оценить современное состояние водотоков, поскольку сложившаяся система контроля не учитывает реально существующих в водотоках процессов временного и пространственного распределения и, главное, форм нахождения химических элементов. Эти факторы определяют надежность организационной схемы контроля и интерпретации получаемых данных.

Рассматриваемые ниже принципы и методы детальных геохимических исследований способствуют получению более полной информации.

I. I. Особенности геохимических закономерностей распределения загрязняющих веществ в водных системах и методические задачи их изучения

В настоящее время твердо установлено, что высокое содержание химического элемента в воде свидетельствует лишь о вероятности его токсического воздействия на организмы. Для реальной оценки конкретной ситуации необходимо изучение форм его нахождения в водотоках [13, 41].

Химические элементы мигрируют в природных водах в двух основных группах физико-химических форм - растворенной и взвешенной [1, 10, 53]. Критерием их разделения является ультрафильтрация через мембранные фильтры с диаметром пор 0,4-0,5 мкм. Соотношение растворенной и взвешенной форм элементов зависит от геохимических свойств последних, факторов среды миграции, от геохимико-географической обстановки, а в условиях антропогенного воздействия и от характера источника загрязнения. Все это приводит к широкому варьированию соотношения этих групп форм.

Общая концентрация растворенных форм складывается из сумми неорганических и органических компонент [12, 56]. В условиях загрязнения она определяется, прежде всего, степенью разбавления сточных вод речной водой. Большое значение также имеет химическое и биохимическое взаимодействие в системе вода - биота - твердое вещество (взвешенное в воде или донные отложения), в ходе которого уровень концентраций может меняться. Неорганические соединения металлов в растворе речных вод, вероятно, представлены как истинно растворенными формами (т.е. ионами и комплексами с

звезда водной биоты). Они, как правило, невелики [1]. Кроме того, фоновые содержания микроэлементов очень низкие и даже двух-трехкратное увеличение их может не привести к появлению критических значений. К тому же небольшие амплитуды флуктуаций фиксируются в области низких частот (период колебаний сокращен с сезоном). При загрязнении одновременно с возрастанием средних содержания резко увеличивается динамичность распределения ингредиентов и, как правило, в области высоких частот (период колебаний - часы, сутки). Последнее всецело связано с режимом работы источников загрязнения, осуществляющих поставку загрязняющих веществ [7, 37, 39].

Существованием временных флуктуаций состава воды связаны определенные трудности при оценке ее качества. Дело в том, что большинство имеющейся информации о составе воды, в том числе получаемой современными службами контроля, основано на отборе и анализе единичной пробы, которая часто не отражает реальную ситуацию распределения, особенно в условиях высокой динамичности гидрохимического режима зон загрязнения.

Антропогенное воздействие приводит к сильному увеличению и пространственной неоднородности параметров качества воды. Это может быть связано с наличием множества источников загрязнения, с особенностями динамики водотоков в зонах загрязнения и механизмом распределения химических элементов, влиянием загрязненных донных отложений.

Особенно резкая пространственная неоднородность характерна для макросостава вод. Так, антропогенное воздействие приводит к резко выраженной пестроте гидрохимического состава вод. Например, на сравнительно небольшом изученном участке бассейна малой реки (около 200 км²) с естественным гидрокарбонатно-кальциевым типом воды и минерализацией порядка 400 мг/л наблюдалось соотношение различных типов и групп вод и повышение минерализации: гидрокарбонатно-кальциевые воды трансформировались в сульфатно-кальциевые, хлоридные, хлоридно-натриевые, нитратные. Во многих случаях отмечен переход вод из пресных в солоноватые.

Таким образом, геохимические процессы, происходящие в толще воды водотоков, играют важную роль в судьбе химических элементов, поскольку водная масса является связующим звеном между поступлением загрязняющих веществ (т.е. источником загрязнения) и их аккумуляцией в донных отложениях (т.е. устойчивыми зонами загряз-

различной степени диссоциации), так и неорганическими коллоидами [12, 13, 56]. Органическая форма металлов связана главным образом с гидрофильными липидоподобными комплексами и с гидрофильными высокомолекулярными соединениями полярной фракции [12].

Количества химических элементов, мигрирующих во взвешенной группе форм (т.е. содержания химических элементов, связанных с твердым взвешенным веществом, приходящиеся на единицу объема воды), зависят, прежде всего, от абсолютных концентраций элементов в самой взвеси, а также от степени разбавления техногенных взвешенных частиц как природными литогенными частицами, так и водной массой реки (т.е. от мутности и водообильности водотока). Химические элементы, связанные со взвешенным веществом, могут быть закреплены в разнообразных химических формах и, в частности: сорбированными гидроксидами; органической; формах, связанных со свежесозданными гидроксидами и оксидами; формах, связанных с кристаллическими оксидами и гидроксидами.

В настоящее время, как известно, контроль качества водной среды проводится, исходя из медико-биологических критериев оценки влияния химических элементов, разработанных гигиенической наукой и основанных на концепции предельно-допустимых концентраций (ПДК) химических элементов. Но интерпретация большей части полученных сегодня данных о качестве вод с позиций ПДК однозначно не может быть объективной, поскольку хорошо известно, что ПДК разрабатывались только для растворенных, преимущественно неорганических, форм, в то время как материалы работ свидетельствуют о ведущей роли взвешенных форм миграции многих элементов в загрязнении водных систем. Степень экологической опасности повышенных содержания элементов во взвеси практически не вычтена. Существенное значение имеют и органические растворенные формы.

Таким образом, при оценке степени загрязнения вод необходимо учитывать формы миграции химических элементов. Это необходимо заложить в требования ко всем службам, осуществляющим контроль качества вод. Существующие системы контроля качества вод не учитывают этого.

Другим важным для оценки, но плохо изученным свойством водных систем является динамика их состава в условиях техногенного воздействия. В условиях фона колебания гидрохимических параметров связаны, прежде всего, с естественными причинами (смена гидрологических периодов, метеорологические явления, особенности ра-

нения). Для выявления и понимания процессов, играющих определенную роль в формировании зон загрязнения, и достоверной оценки степени опасности химических элементов необходимо комплексное изучение пространственно-временных особенностей их миграции и форм нахождения [39, 51].

Выбор местоположения пунктов и створов наблюдения должен основываться на данных геохимического картирования донных отложений рек, сочетающихся с выборочным опробованием вод на макро- и микроэлементы [27]. Эти данные позволяют обнаружить и окончательно потоки рассеяния различных источников загрязнения, установить общие пространственные закономерности их размещения и выявить наиболее "горячие точки" - пункты и створы для детальных геохимических исследований.

Детальные геохимические работы должны решить многие вопросы, связанные с организацией контроля качества поверхностных вод. В частности, главными их задачами являются: 1) установление периодичности и программы проведения контроля (комплекс контрольных химических элементов, формы их нахождения, частота опробования); 2) обоснование местоположения и количества створов в пункте наблюдения; 3) оценка зоны влияния источника загрязнения.

1.2. Комплекс химических элементов в зонах загрязнения и анализ приоритетного списка ингрredientов загрязнения

Антропогенные потоки рассеяния характеризуются широким ассоциацией накапливаемых химических элементов, наиболее представительно выявляющимися при исследовании донных отложений [28]. Уровень загрязнения водотоков, дренажных промышленно-сельскохозяйственных зон, очень высок [39]. Во всех случаях наблюдается полнотный состав антропогенных ассоциаций, причем интенсивность загрязнения зависит не столько от размеров поселений, сколько от особенностей применяемых на их предприятиях технологических процессов. Несмотря на однообразие общего списка загрязняющих веществ, каждый объект отличается своей, присущей только ему ассоциацией химических элементов. Различия заключаются в количественных соотношениях между концентрациями химических элементов, входящих в ассоциацию и, прежде всего, типоморфных. Ассоциации многих объектов характеризуются присутствием ртути, серебра, кадмия, свинца, причем в качестве ведущих элементов ассоциации.

Анализ накапливаемых в донных отложениях химических элементов дает хорошее представление об основных загрязняющих веществах и отражает результат многолетнего воздействия на водоток. Для выявления полного комплекса элементов-индикаторов загрязнения необходимо проведение специальных исследований состава воды вблизи источников загрязнения.

Как правило, первоначальный сброс поверхностных и сточных вод осуществляется в небольшие ручьи - притоки основной реки. Полный сток этих ручьев практически полностью формируется за счет поступления в них сточных и поверхностных вод.

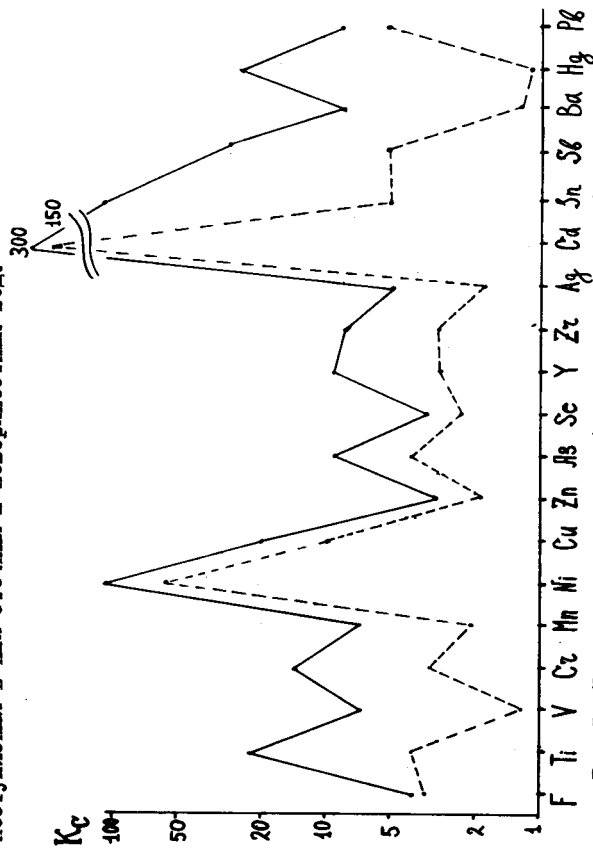


Рис. 1. Химические элементы (растворенная форма) в воде ручья, принимающего сточные воды (пунктир - коэффициент концентрации относительно фона для средних значений за 32-дневный период наблюдения; сплошная линия - коэффициент концентрации для максимальных значений за тот же период)

На рис. 1 показано соотношение средних и максимальных концентраций элементов за 32-дневный период в воде ручья, дренажащего крупную промышленную зону. Мы видим, что в зонах влияния крупных и разнообразных по своей специфике промышленных зон комплекс химических элементов, играющих существенную роль в загряз-

чае необходимо проведение специальных динамических наблюдений за составом воды и взвеси; они позволяют уточнить приоритетный список ингрэдентов, наблюдаемых на постоянных и (или) временных контрольных створах.

1.3. Формы нахождения химических элементов в водных потоках как основа методики отбора и обработки водных проб и интерпретации данных опробования

Изучение распределения и миграции химических элементов в техногенных водных потоках рассеяния показало, что формы нахождения микроэлементов в них отличаются, и порою существенно, от форм нахождения в естественных условиях данного природного района.

Как видно из табл.3, в фоновых условиях хром, свинец, никель и кадмий преимущественно мигрируют во взвешенных формах, а цинк, медь, ртуть - в растворенных, причем последние практически полностью (более 99% валового содержания); в условиях загрязнения для ртути, цинка, меди доля взвешенных форм значительно возрастает, а для свинца и кадмия - является определяющей. В то же время для никеля в условиях загрязнения начинает преобладать растворенная форма. Таким образом, техногенное воздействие приводит к коренному изменению соотношения двух ведущих форм миграции элементов.

В табл.4,5 приведены абсолютные и относительные содержания неорганических и органических растворенных форм элементов, полученные при исследованиях на тех же створах. Техногенные аномалии проявились как в органической, так и в неорганической растворенных формах (см. табл.5), причем для меди и никеля более контрастно в последней, а для кадмия - в первой. Слабые аномалии цинка фиксируются в равной степени в обеих формах. По сравнению с фоном в условиях загрязнения отмечаются заметные изменения в соотношениях этих двух форм. Так, доля органической меди составляет в условиях загрязнения в среднем 18% общего количества растворенных форм (на фоне - 36%); доля органических форм цинка в среднем с фоном возрастает до 22-30% (на фоне - 20%); растворенный никель поступает преимущественно в неорганических формах (до 82% от суммы), но вниз по реке доля органических форм его возрастает (до 24-29%). Для кадмия водами источника загрязнения отмечена очень высокая доля органических форм (до 42-47%).

нени, очень широк. Среди них, кроме наиболее известных ртути, свинца, кадмия, меди, цинка, никеля, хрома, присутствуют (и порою в очень высоких концентрациях) элементы, техногенная миграция которых изучена слабо - олово, серебро, титан, ванадий, иттрий, селен и ряд других. Для многих из них уже известна высокая токсичность.

Отметим, что на реке, в которую впадает ручей, расположен створ контроля качества воды системы ОПСН. Среди контролируемых (раз в месяц) компонентов отсутствуют: фосфаты, калий, фтор, селен, ртуть, серебро, барий, марганец, титан, сурьма, цирконий, мышьяк, которые, как показано, играют существенную роль в формировании загрязнения водотока.

В табл.2 приведены результаты динамических наблюдений за распределением микроэлементов во взвешенных водотоках, дренирующих две типичные промышленные зоны, близкие по размерам производства, но отличающиеся по его характеру. Как видим, при широком комплексе химических элементов их ассоциации различны, обуславливается специфичной технологических особенностей промышленных зон.

Химический состав взвешенных веществ контрастнее и полнее отражает загрязнение водоемов микроэлементами, чем более динамичный состав растворенной фазы. Изучение состава взвесей является эффективным экспресс-методом для выбора комплекса тех элементов, за которыми следует осуществлять постоянный контроль.

Таким образом, комплекс элементов в зонах загрязнения, как правило, очень широк. Для его выявления в каждом конкретном случае

Т а б л и ц а 2

Степень концентрации микроэлементов во взвешенном веществе водотоков, дренирующих промзоны [7] (средние данные за двухлетний период наблюдений 3 раза в месяц)

Зона	Коэффициент концентрации												
	Ca	Mg	V	Zn	As	Hg	Tl	Mo	W	Mn	Sn	Cu	
H	-	18	63	1	9	17	I	6	5	9	2	4	4
X	1400	75	4	21	19	8	12	11	10	2	4	2	2.5

Примечания: I. Зона H - обработка черных металлов, строительная промышленность, нефтепереработка; зона X - радиобатареи, текстильное производство и крашение. 2 - Подчеркнуты максимальные коэффициенты концентрации.

Т а б л и ц а 3

Среднее содержание парметаллов в осадочных элементах на исследованных створках малой реки (средние данные за 30-дневный период наблюдений)

Створ	Коэффициент вариации в пробах, %																											
	Ртуть	Мель	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Хром	Ртуть	Мель	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Хром														
4 (фон)	0,0015	0,066	4,69	7,62	14,59	28,56	5,27	2,20	0,0404	0,024	4,13	2,6	9,8	3,0	230	81	84	30	42	40	63	29	78	46	76	73	115	
1	0,562	0,73	73,7	34,3	69,8	48,2	63,5	5,63	0,022	0,614	26,1	48,0	29,5	10,6	137	52	67	66	62	34	178	105	68	238	66	49	50	87
2	0,045	0,636	15,9	13,8	26,3	43,8	13,5	6,66	0,0783	0,080	6,48	11,1	10,6	6,47	133	101	84	79	47	45	98	136	89	129	72	82	59	113
3	0,062	0,596	12	15	23,4	33,6	9,24	5,94	0,0626	0,0543	5,27	13,4	10,3	5,50	371	78	68	102	62	31	61	103	81	65	56	78	55	78

Продолжение табл. 3

Створ	Доля взвешенных форм от валового содержания, %													
	Ртуть	Мель	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Хром	Ртуть	Мель	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Хром
4 (фон)	0,6615	12,31	43,15	7,47	0,644	6,73	12,8	0,23	38,10	33,80	70,60	63,73	61,40	76,60
1	1,282	108,0	118,0	9,36	74,1	40,1	43,10	68,24	59,15	91,85	34,40	35,22	73,57	76,60
2	0,741	29,7	60,1	20,16	1,553	17,58	19,07	6,07	53,53	43,76	67,00	48,49	36,90	55,58
3	0,658	27	57	15,18	1,169	18,67	15,8	9,42	44,40	40,30	60,90	53,55	28,28	65,19

Примечания. 1. Выходы "Д" и "Р" обозначены соответственно взвешивание и растворение форм. 2. Сокращенные данные в условиях естественных сточных вод; створ 3 - река, 9 км ниже устья ручья (зона распределения антропогенных веществ приподнята); створ 4 - фоновый.

Т а б л и ц а 4

Средние растворенных форм химических элементов (в мг/л) (средние данные за 30-дневный период наблюдений)

Створ	Мель				Цинк				Кадмий				Никель			
	Однее	Среднее	Максимальное	Минимальное	Однее	Среднее	Максимальное	Минимальное	Однее	Среднее	Максимальное	Минимальное	Однее	Среднее	Максимальное	Минимальное
4 (фон)	7,4	4,67	2,73	36,89	32,90	26,36	6,54	19,88	22,59	9,25	4,85	4,4	47,57	56,09	45,88	10,21
1	40,9	33,6	7,3	17,85	50,73	39,27	11,46	22,59	30,18	1,7	0,98	0,72	42,35	18,2	13,8	4,4
2	15,38	12,48	2,9	18,66	37,44	26,14	11,3	30,18	28,75	0,73	0,61	0,12	16,44	16,5	11,6	4,9
3	12,20	10,11	2,09	17,13	36,70	26,15	10,55	28,75	28,75	0,73	0,61	0,12	16,44	16,5	11,6	4,9

Примечания. 1. Процент означает отсутствие данных. 2. Исследование проводилось в летний межень. 3. Расположение створов дано в табл. 3.

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты концентрации химических элементов в неорганической и органической растворенных формах на створках 1-3 относительно фона

Неорганическая	Мель				Цинк				Кадмий							
	1	2	3	И	1	2	3	И	1	2	3	И				
Органическая	7,2	2,6	1,1	2,2	1,5	1,8	1,7	1,5	1,5	2,6	3,5	1,1	2,9	8	35	6
Неорганическая	2,6	1,1	0,8	2,2	1,5	1,8	1,7	1,5	1,5	2,6	3,5	1,1	2,9	8	35	6

Для кадмия К_с рассчитывался относительно створа 3.

Химический состав твердого взвешенного вещества реки в зоне влияния промцентра (в %)

Место отбора	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
Река, 50 м ниже очистных сооружений города	28,3	0,40	5,50	4,16	-	2,32	8,14	0,88	1,15	-	41
Река, 20 км ниже очистных сооружений города	67,74	0,67	9,47	4,63	0,29	1,84	3,90	0,80	2,12	0,7	-
Донные осадки из реки, 50 м ниже очистных сооружений города	82	0,15	4,24	1,97	0,04	0,41	4	0,51	1,14	0,37	0,58
То же, 2 км ниже очистных сооружений города	68,92	0,40	6,20	3,21	0,08	0,42	5,44	0,72	1,97	0,69	4,90
Дерново-подзолистая почва, слой 0-10 см (по Н.И. Горбунову, 1963 г.)	80,13	-	9,71	3,08	-	1,37	0,58	0,88	1,99	-	-

Примечания. I. ППП - потери при прокаливании. 2. Прочерк означает, что компонент не определялся.

Таким образом, техногенное воздействие приводит не только к увеличению абсолютных содержаний элементов в органических и неорганических растворенных формах, но и к изменению их природного соотношения. При этом, даже в случае относительного преобладания неорганических форм, особую опасность представляют повышенные содержания органических компонентов, являющихся, как известно, наиболее экоотоксичными.

Как видно из рассмотряемого материала, огромную роль в формировании зон загрязнения играют взвешенные формы химических элементов. Это усугубляется тем, что все антропогенные процессы обуславливают увеличение количества поступающих в водотоки взвешенных частиц как природного, так и техногенного происхождения.

Состав природных частиц, естественно, отражает состав почв и почвообразующих пород водосбора. Техногенные частицы (взвеси сточных вод и поверхностного стока с городских территорий) более пестры по составу, чем природные, и зависят от типа источника. В целом же техногенное взвешенное вещество отличается от фоновое высоким содержанием органики, окислов железа, кальция, магния и, главное, высокими содержаниями микроэлементов (табл.6,7).

Загрязнение водных масс взвешенными частицами по принятым сейчас критериям оценки определяется как количество (масса) загрязяющего вещества в единице объема воды (мг/л или мкг/л) и формуруется двумя путями. Во-первых, увеличением мутности. При этом даже фоновые или близкие к ним абсолютные содержания химических элементов во взвеси приводят к возрастанию доли их взвешенных форм ("влияний уровень загрязнения") (рис.2).

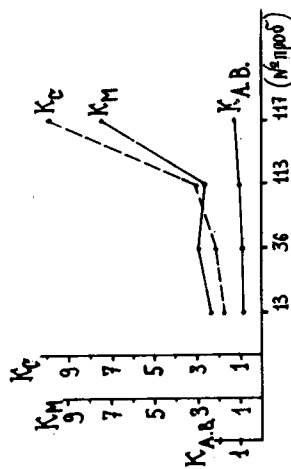


Рис.2. Роль мутности в увеличении степени аномальности меди во взвешенной форме

K_{c.A.B.} - коэффициент концентрации меди в техногенной взвеси (в сравнении с фоновой); K_c - степень увеличения мутности; K_c - коэффициент концентрации взвешенной формы меди в воде

Статистические параметры распределения абсолютных содержания химических элементов во взвешенном веществе ручья, принимающего сточные воды

Показатель	Среднее	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %	K _c
Содержание I				
Ртуть	10,4	8,02	77	117
Медь	1,59	1,00	63	8,2
Цинк	6,56	27,8	424	9,2
Свинец	0,888	0,512	57	2
Кадмий	0,091	0,123	132	3,3
Никель	0,828	1,69	204	2,9
Хром	0,684	0,422	61	1,8
Мутность, мг/л	53,1	49,3	93	2,21

I Содержание ртути указаны в мг/кг, остальных - в мгг/мг.

Во-вторых, появление даже небольших количеств техногенной взвеси с очень высокими абсолютными содержаниями химических элементов приводит к значительному загрязнению воды ("реальный уровень загрязнения"). В таких случаях период полураспада, например, приводит к разбавлению техногенного материала природным и, соответственно, к снижению регистрируемого уровня загрязнения вод.

В этой связи при оценке состояния поверхностных вод нельзя ограничиваться лишь одним, наиболее распространенным сейчас показателем - объемной концентрацией загрязняющего вещества в воде. Он должен быть дополнен другими показателями и, прежде всего, оценкой уровня концентрации этого вещества в составе взвеси как в абсолютных единицах (мг/кг), так и в виде относительной нормированной величины (например, в виде коэффициента концентрации по отношению к фоновому значению содержания во взвеси).

Для некоторых районов взвешенные формы химических элементов имеют определяющее значение в формировании загрязнения водотоков. Это особенно характерно для территорий, на которых размещены горно-обогатительные и добывающие предприятия. Очень часто высокие содержания химических элементов в растворенной форме отмечаются лишь в периоды половодий или залповых спусков сточных вод, а в ос-

тальное время они колеблются в пределах фоновых. При этом концентрации элементов во взвешенной форме остаются стабильно высокими в течение всего года и сохраняются на значительных расстояниях от источника загрязнения (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Химические элементы во взвешенной форме в реке в зоне влияния ГОКа по добыче и обогащению полиметаллических руд (средние данные за 5-дневный период опробования)

Место отбора проб	Содержание, мкг/л		
	Медь	Кадмий	Свинец
Выше ГОКа	4,2	0,1	3,2
Ниже ГОКа	3,6	1,2	79,1
20 км ниже ГОКа	6,1	0,3	16,6

Примечание. Растворенные формы элементов - в пределах фона.

Большой интерес представляет знание форм закрепления микроэлементов в твердом взвешенном веществе. Как следует из табл. 9, для изученных элементов характерно закрепление большей части их аномальных концентраций в подвижных, легко извлекаемых формах. Это указывает на их высокую миграционную способность, потенциальную возможность преобразования в процессе миграции и высокую экологическую опасность как для водной биоты, так и для сельскохозяйственных угодий при использовании загрязненных вод для полива.

Таким образом, следует признать необходимым обязательно включать в комплекс работ по изучению загрязнения природных вод выделение взвешенных и растворенных форм, в отдельных случаях (при очень сильном загрязнении) с изучением неорганических и органических растворенных форм и с фоновым анализом форм нахождения химических элементов в твердом взвешенном веществе.

1.4. Динамика распределения химических элементов в водных потоках и обоснование частоты наблюдений за состоянием вод

Как отмечалось, для химического состава вод природных водотоков характерна динамичность распределения элементов во времени, вызванная различными факторами (в первую очередь, гидрометеорологическими и биологическими).

Природные хроноряды элементов достаточно сложны. При этом наибольшая контрастность содержания фиксируется в длиннопериодическом ряду наблюдений, захватывающем основные гидрологические фазы. На этой основе исторически формировалась система наблюдений с отборами проб по этим фазам (межень, паводок и т.д.). Однако данные последних лет показывают, что даже на природных водотоках такая периодичность изучения (до сих пор принятая многими организациями) не обеспечивает необходимой точности оценки ситуации [49].

В условиях загрязнения временная неоднородность распределения содержания химических элементов и форм их миграции значительно возрастает, прежде всего на коротких интервалах времени (часы-сутки), что обуславливается в основном режимом работы источника поступления загрязняющих веществ в водоток.

В качестве примера рассмотрим особенности временного распределения химических элементов в малой реке в зоне влияния крупного промышленно-урбанизированного центра (рис.3, табл.3, 10, 11).

В течение 32 дней в летний период здесь велись ежедневные наблюдения за распределением большой группы химических элементов на трех створах: створ I расположен в устье ручья Черный, по которому основной промышленно-бытовой сток центра поступает в малую реку; створ 2 находится на малой реке на расстоянии 2 км ниже устья ручья; створ 3 расположен на малой реке на расстоянии около 9 км ниже устья ручья. В качестве фонового был выбран створ 4 на аналогичной по ландшафтно-геохимическим особенностям малой реке, но вне зоны прямого техногенного воздействия. Исследование распределения химических элементов проводилось с изучением их взвешенных и растворенных (органических и неорганических) форм нахождения.

Для фонового створа 4 отмечается незакономерно возмущенное распределение растворенных форм с низкими коэффициентами вариации большинства химических элементов. Взвешенные формы химических

Таблица 9
Формы нахождения химических элементов в твердом взвешенном материале (средние данные за 32-дневный период наблюдений)

Элемент	Створ	Сорбционно-карбонатная		Органическая		Связанные со свлекосиликатными оксидами и гидроксидными		Связанные с кислотными оксидами и гидроксидными	
		Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания
Кальций	1	50,35	0,94	17,42	0,67	12,41	10,98	7,82	71,25
	2	77,32	0,92	19,78	0,33	7,05	1,98	0,71	36,67
	3	89,38	0,85	8,92	0,23	2,46	0,85	0,23	27,5
Самец	1	118,54	7,48	31,03	71,27	295,67	49,05	467,38	982,86
	2	18,69	14,09	33,14	72,80	171,22	34,08	176,08	516,67
	3	17,66	22,75	29,36	65,31	85,55	30,23	89,10	291,43
Мель	4 (фон)	33,33	40,48	11,89	20,24	5,96	14,3	7,15	50
	1	61,30	17,79	261,28	261,28	54,35	757,69	1412,25	1412,25
	2	16,96	25,89	32,05	189	25,10	183,22	730	730
Нижняя	1 (фон)	42,09	17,65	75,08	6,12	84,22	21,16	89,69	45
	2	128,8	13,75	35,92	20,10	14,03	22,20	87,20	287,5
	3	27,98	26,97	119,59	27,54	121,87	17,50	77,52	442,9
Верхняя	3	54,39	84,47	12,79	12,79	13,54	24,2	39,03	157,14
	2	60	128,8	12,75	35,92	14,03	22,20	87,20	287,5
	1	42,09	17,65	75,08	6,12	84,22	21,16	89,69	45

Примечания. 1. Значения фонных коэффициентов приведены в табл.3. 3. Чистота составляет (в мг/л): на створе I - 63,1; 2 - 28; 3 - 29,9; 4 (фон) - 24.
2. Обозначения створов даны в табл.3. 3. Чистота составляет (в мг/л): на створе I - 63,1; 2 - 28; 3 - 29,9; 4 (фон) - 24.

Статистические параметры распределения компонентов общего солевого состава, pH и мутности на створе Л-4

Показатель	Створ 1			Створ 2			Створ 3			Створ 4 (фон)			
	x	±σ	σ	x	±σ	σ	x	±σ	σ	x	±σ	σ	
pH	7,89	0,748	10	0,81	10	10	-	7,77	0,8	10	-	7,87	0,334
	53,1	49,3	93	2,3	28	7,78	17,3	62	1,3	29,9	29,6	99	1,31
Мутность	19,78	7,6	30	24,7	0,92	2,08	45	3,6	3,48	1,79	51	2,6	1,29
	2	1	50	24,7	0,92	0,32	35	11,4	0,97	0,32	33	12	0,081
NH ₄ ⁺	1,34	0,45	34	3,39	1,41	42	2,3	4,18	2,14	51	2,7	1,53	0,75
	0,63	0,2	32	29,3	0,27	0,13	48	13,6	0,25	0,13	52	11,6	0,021
PO ₄ ⁻³	61,9	12,5	20	2,4	38,5	5,68	15	1,43	38,84	4,97	13	1,4	4,22
	91,31	25,28	28	11,3	47,28	11,99	35	5,84	42,03	9,38	32	5,2	8,1
SO ₄ ⁻²	15,5	2,46	16	4,68	10,88	1,58	15	3,2	9,72	2,19	33	3	3,4
	7,75	3,08	40	-	8,41	2,48	30	-	8,64	3,15	37	-	11,03
K ⁺	19,78	7,6	30	24,7	0,92	2,08	45	3,6	3,48	1,79	51	2,6	1,29
	15,5	2,46	16	4,68	10,88	1,58	15	3,2	9,72	2,19	33	3	3,4
Окисляемость	7,75	3,08	40	-	8,41	2,48	30	-	8,64	3,15	37	-	11,03
	15,5	2,46	16	4,68	10,88	1,58	15	3,2	9,72	2,19	33	3	3,4

Основные обозначения: x - среднее (для мутности и содержания) в мг/л; ±σ - стандартное отклонение; σ - коэффициент вариации, %; K₀ - коэффициент концентрации относительно фона.

Рис. 3. Динамика распределения растворенных (сплошная линия) и взвешенных (пунктир) форм химических элементов в воде реки в зоне влияния города (створ Л-3) и в фоновом водотоке (створ 4) (зона перемешивания сточных и речных вод); 3 - 9 км ниже устья р. Чирья на реке (зона распределения антропогенных веществ природными факторами миграции)

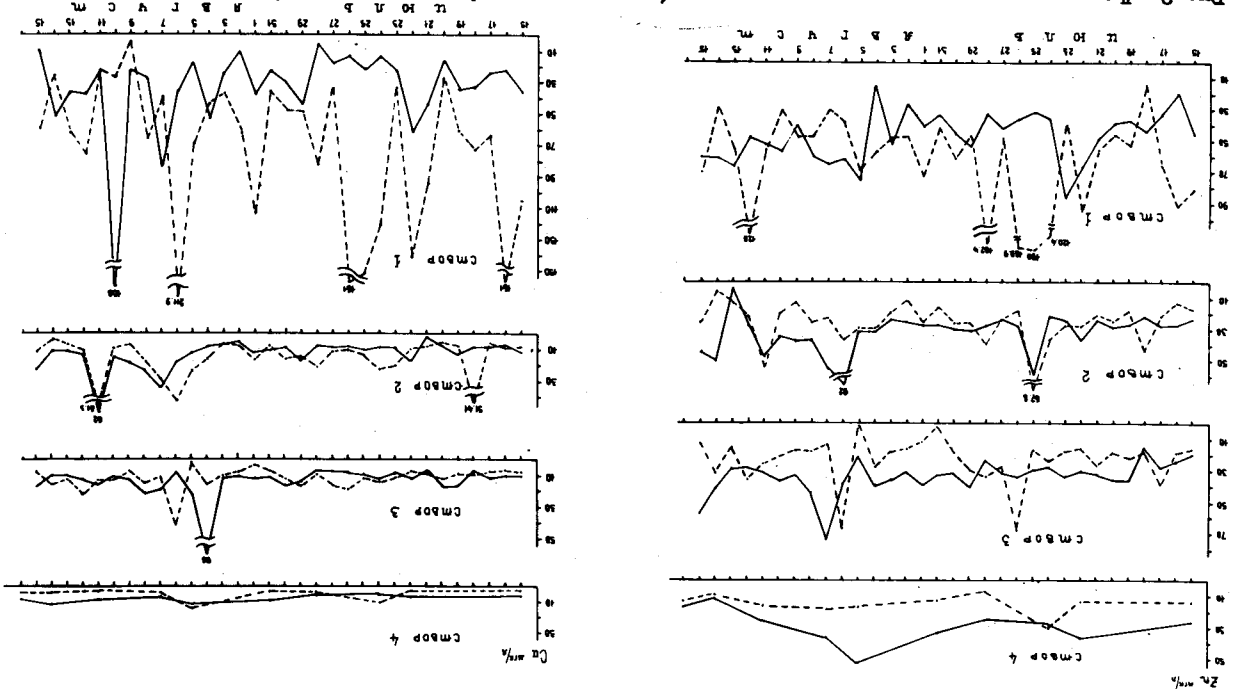


Таблица II
Вторичность крив с максимумом содержания взвешенных и растворенных форм нахождений элементов (% от всего периода наблюдений)

Формы нахождения	Страница I		Страница 2		Страница 3	
	в 3 раза	в 5 раз	в 3 раза	в 5 раз	в 3 раза	в 5 раз
Взвешенная	97	50	100	31	88	69
Растворенная	100	97	94	88	94	3
Цинк	97	78	88	84	84	3
Взвешенный	97	72	81	81	81	3
Растворенный	72	72	81	81	81	3
Свинец	97	47	88	78	69	9
Взвешенный	88	88	63	9	9	3
Растворенный	47	97	13	19	31	9
Кадмий	97	84	66	16	63	9
Взвешенный	84	84	66	16	63	9
Растворенный	94	94	88	88	88	3
Никель	97	81	59	13	59	3
Взвешенный	97	81	59	13	59	3
Растворенный	81	81	59	13	59	3
Хром	97	41	66	19	66	6
Взвешенный	97	41	66	19	66	6
Растворенный	41	41	66	19	66	6
Взвешенная	97	56	41	16	41	3
Растворенная	56	56	41	16	41	3
Взвешенная	97	56	41	16	41	3
Растворенная	56	56	41	16	41	3
Взвешенная	97	56	41	16	41	3
Растворенная	56	56	41	16	41	3

ких элементов отличаются более высокой степенью неоднородности распределения во времени. Учитывая довольно стабильное распределение мутности за исследуемый период (коэффициент вариации 60%), можно утверждать, что вариация количества элементов, мигрирующих во взвешенном состоянии, в условиях фона определяется в большей степени изменениями их абсолютных концентраций в самой взвеси и в меньшей - ее количеством. Это подтверждается данными корреляционного анализа.

Таким образом, параметры фоновой распределения химических элементов в исследуемый гидрологический период (летнее меженье) в целом довольно стабильны и всецело определяются литолого-минералогическими особенностями пород водосборных площадей и дождевых отложений; динамическими параметрами водотоков, регулируемыми скоростью потоков и, соответственно, интенсивностью развития растительности в водной экосистеме и деятельностью гидробионтов.

Рассматривая характер распределения химических элементов на аномальных отворах 1-3 (см. табл. 3-5, рис. 3), еще раз подчеркнем более высокие по сравнению с фоном содержания большинства изученных микроэлементов и изменения в соотношении форм миграции. Распределение элементов на отворах 1-3 во времени (как валовых концентраций, так и основных форм нахождения) отличается от фонового более заметными вариациями. Между этими тремя створами имеются различия в уровнях концентраций и формах миграции. Однако распределение элементов на них сходно. Это подчеркивается и динамическими корреляционными анализа. Таким образом, особенностью динамического режима миграции элементов в условных загрязнении в значительной степени определяются режимом работы источника загрязнения. Непосредственно близ участка сброса распределение крайне неравномерно, как неоднородно и соотношение различных форм миграции. По мере удаления от источника распределение элементов становится менее вариативным, хотя и сохраняет довольно высокую степень аномальности.

Результаты динамических наблюдений убедительно свидетельствуют, что в зонах загрязнения разное гидрохимическое опробование (один раз в месяц, а тем более один раз в гидрологический сезон) не отражает четкого распределения микроэлементов. Частота наблюдений за влиянием конкретных источников загрязнения должна обосновываться, исходя из статистически достоверного числа

наблюдений либо на основе экспериментально-методических исследований, либо по опыту работ на сходных объектах и типах водотоков.

1.5. Пространственное распределение химических элементов в водном потоке как основа для выбора участков стационарных наблюдений и оценки зоны влияния источников загрязнения.

На практике типичным является случай, когда первоначальный сброс сточных и поверхностных вод осуществляется в небольшие ручьи - притоки основной реки. Таким образом, имеется типичное соотношение: групповой источник загрязнения - ручей (коллектор сточных вод) - малая река.

Изучение миграции и пространственного распределения химических элементов показывает наличие в потоке рассеяния двух зон, различающихся по условиям и процессам миграции: зоны смещения сточных и речных вод и зоны распределения антропогенных веществ природными факторами миграции (рис. 4).

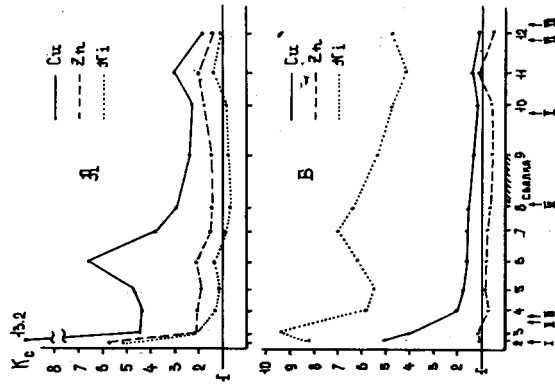


Рис. 4. Степень концентрации меди, цинка и никеля во взвешенной (А) и растворенной (Б) формах в потоке рассеяния промышленного центра

Перемешивание загрязняющих веществ в речном потоке в случае длительного их поступления при установившемся процессе оценивается соответствующими уравнениями баланса, хорошо известными и применяемыми в гидрологических исследованиях [22] и позволяющими

рассчитать уровень загрязнения на различных расстояниях от источника. Если при этом происходит физическое (механическое) смешение вод, т.е. простое разбавление сточных вод речными, то наблюдается совпадение экспериментальных (наблюдаемых) значений с теоретическими. В случае участка элемента в физико-химических реакциях или биологическом круговороте наблюдается отклонение от теоретических данных: экспериментальные значения ниже расчетных указывают на удаление элемента из воды при смещении (повышенное осаждение, сорбция и т.д.); превышение экспериментальных значений над теоретическими свидетельствует о дополнительном приносе элемента из местных источников (например, взмучивание донных отложений, выщелачивание из них же или из взвешенных частиц, разложение органических соединений и т.д.).

Проведенные расчеты и сравнение их результатов с фактическим распределением химических элементов (табл. 12) показали, что для растворенных форм в условиях динамичных зон смещения вод значение имеет физическое разбавление. Для взвешенных форм, кроме того, здесь существенны процессы укоренного механического выщелачивания из миграционного потока в составе грубой взвеси. Эти процессы являются следствием подпруживания потока сточных вод и уменьшения скорости течения. Определенную роль может играть коагуляция тонкой взвеси и ее осаждение, особенно в замкающем слое дна; химическое и биологическое осаждение имеет подчиненное значение. Важно подчеркнуть, что уменьшение концентрации элементов определяется не только разбавлением, но и процессами, в результате которых микроэлементы временно выводятся из дальнейшей миграции в поверхностных водах. В частности, в этой зоне может выпадать до 30% взвешенных хрома, никеля, свинца и до 10-20% - цинка, меди. Потери растворенных форм менее существенны.

Анализ имеющихся данных позволяет рассматривать зону смешения как своеобразный геохимический барьер. Одновременно следует подчеркнуть, что эта зона может рассматриваться и как самостоятельный "источник" загрязняющих веществ для водного объекта в целом.

Река, являющаяся в качестве примера, на участке ниже створа полного перемешивания отличается хорошо выраженной свободными меандрами и является типичной для равнинных ландшафтов. Учитывая отсутствие здесь значительных антропогенных источников загрязнения и дополнительных притоков воды, наблюдаемые изменения в распределении элементов обуславливаются преимущественно естествен-

