

**МЕТОДИЧЕСКИЕ
РЕКОМЕНДАЦИИ**

**ПО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ
СОСТОЯНИЯ**

ПОВЕРХНОСТНЫХ 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 химических 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.

Публикуемые методические рекомендации являются очередной работой, посвященной разработке методики геохимических методов 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. Янин

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 стружне и у берегов; при однородном распределении опробуется одна вертикаль - на стружке 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

звлия 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 гидрофобными 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 водной), 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 охарактеризовать 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 предствительно 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.

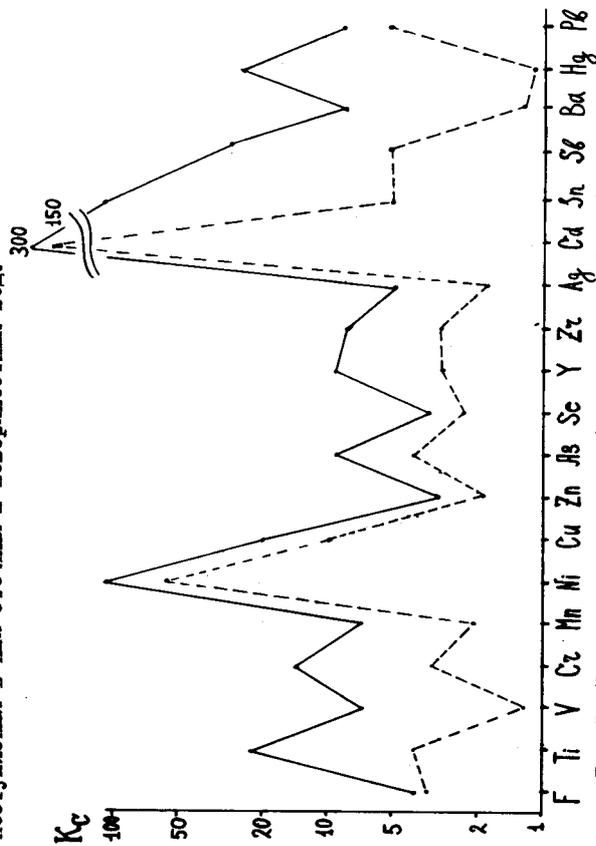


Рис. 1. Химические элементы (растворенная форма) в воде ручья, принимающего сточные воды (пунктир - коэффициент концентрации относительно фона для средних значений за 32-дневный период наблюдения; сплошная линия - коэффициент концентрации для максимальных значений за тот же период)

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 позволят уточнить приоритетный список ингрессионных, 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 вблизи 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, дрейфующих 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, дрейфующих 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.

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 ("взвешенный уровень загрязнения") (рис.2).

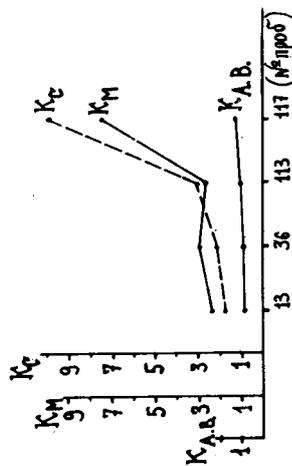


Рис.2. Роль мутности в увеличении степени аномальности меди во взвешенной форме

K.A.B. - коэффициент концентрации меди в техногенной взвеси (в сравнении с фоновой); Kм - степень увеличения мутности; Kc - 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 находящихся 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 сформировалась 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 1 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

Т а б л и ц а 3
Формы нахождения химических элементов в твердом взвешенном материале (средние данные за 32-дневный период наблюдений)

Элемент	Сорбционно-карбонатная		Органическая		Связанные со свинецсодержащими оксидами и гидроксидными соединениями		Связанные с кислотными оксидами и гидроксидными соединениями		
	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания, п.10 ⁻⁴ %	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания, п.10 ⁻⁴ %	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания, п.10 ⁻⁴ %	Абсолютное содержание, п.10 ⁻⁴ %	% от валового содержания, п.10 ⁻⁴ %	
Кадмий	1	70,66	50,35	0,94	17,42	12,41	10,98	7,82	
	2	77,32	27,58	0,92	19,78	7,05	0,71	0,23	
3	89,38	24,58	0,85	0,23	2,46	0,85	0,23	27,5	
Свинец	1	12,44	118,54	7,48	31,03	295,67	49,05	467,38	
	2	18,69	96,57	14,09	72,80	171,22	34,08	176,08	
3	17,66	51,47	22,75	65,21	29,36	85,55	30,23	89,10	
Медь	1	33,33	16,66	40,48	20,24	11,89	5,96	14,3	
	2	16,96	123,81	25,89	189	32,05	239,97	25,10	183,22
3	27,98	123,92	26,97	119,59	27,54	121,87	17,50	77,52	
Никель	1	42,09	178,88	17,65	75,08	19,11	84,22	21,15	89,89
	2	50	128,8	13,75	35,92	14,03	35,56	22,20	57,20
3	54,39	84,47	12,79	20,10	8,62	13,54	24,2	39,03	
Цинк	1	33,33	16,66	40,48	20,24	11,89	5,96	14,3	
	2	16,96	123,81	25,89	189	32,05	239,97	25,10	183,22
3	27,98	123,92	26,97	119,59	27,54	121,87	17,50	77,52	
Железо	1	42,09	178,88	17,65	75,08	19,11	84,22	21,15	89,89
	2	50	128,8	13,75	35,92	14,03	35,56	22,20	57,20
3	54,39	84,47	12,79	20,10	8,62	13,54	24,2	39,03	

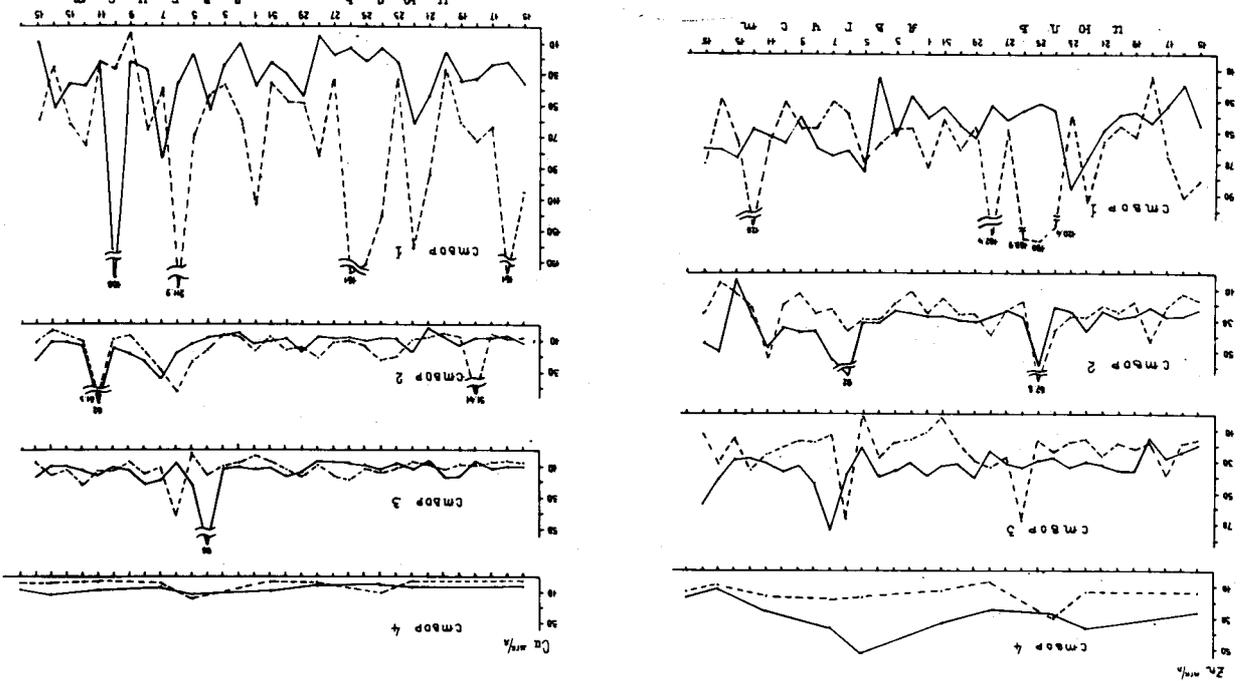
Примечания. 1. Значения фондовых коэффициентов кадмия и свинца отсутствуют. 2. Обозначения створов даны в табл.3. 3. Числитель составляет (в мг/л) на створе 1 - 53,1; 2 - 28; 3 - 29,9; 4 (фон) - 24.

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, %; K_c - 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)



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).

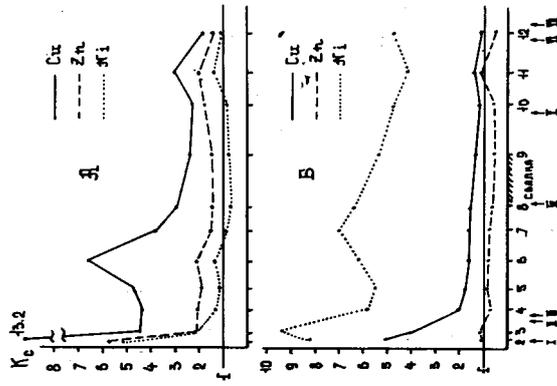


Рис. 4. Степень концентрации меди, цинка и никеля во взвешенной (А) и растворенной (Б) формах в потоке рассеяния промышленного центра

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 донной зоны; 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-

элементов из водного потока (сорбция, осаждение взвеси), и 2) обуславливающих поступление элементов из донных отложений (выщелачивание, взмучивание).

Были рассчитаны средние скорости выведения элементов из водного потока. Скорость уменьшения содержания растворенных форм как абсолютная, так и относительная невелика - 0,17-0,40 мкг/л на 1 км реки, или 1-3% от начальной концентрации. Скорость выведения взвешенных форм несколько выше, особенно на первых километрах зоны. Именно в пределах этих первых 6-7 км происходит, вероятно, выпадение основной массы большинства элементов. Данные увеличены в этой зоне содержания химических элементов на отдельных участках потока, несомненно, связано с их вторичным поступлением из загрязненных донных осадков. Имеющиеся данные указывают, что даже те участки водотоков, которые являются геохимическими барьерами и перехватывают значительную часть загрязнителей, могут эпизодически являться вторичными источниками загрязнения. Постоянное поступление твердого материала из донных отложений - процесс естественный для речных русел и изучен геологами и геоморфологами [24,35].

Процесс вторичного поступления и перераспределения вещества обуславливает пространственную неоднородность распределения химических элементов и форм их миграции, которая, однако, по мере удаления от источника загрязнения заметно уменьшается. Имеющийся материал позволяет говорить о наличии определенной зональности в потоке рассеяния, обусловленной различием в интенсивности водной миграции элементов, в свою очередь связанной с особенностями миграции их форм нахождения и разной степенью концентрации (рис.5). Важно отметить существование процесса химической дифференциации речного материала. Это проявляется в изменении соотношения миграционных форм нахождения химических элементов. Так, отмечается увеличение доли взвешенных форм для ртути, хрома, кадмия и растворенных - для меди, свинца, цинка (см. табл.9 - створ 3 в сравнении со створом 2). Кроме того, выявлена зональность распределения форм нахождения элементов во взвеси. Так, для свинца и никеля по мере удаления вниз по реке отмечается преобладание аномальных содержаниях в органико-минеральной форме, для меди - в сорбционно-карбонатной.

Приведенные данные показывают, что специализированное геохимическое изучение кинетики распределения химических элементов

ными процессами. Таким образом, данный участок является зоной распределения антропогенных веществ природными факторами миграции.

Т а б л и ц а 12

Сопоставление фактических и расчетных концентраций ингредиентов для зоны смешения сточных и речных вод

Компонент	Фактические данные		Расчетная концентрация для створа на малой реке (2 км ниже ручья)
	Створ выше ручья	Створ в устье малой реке (2 км ниже ручья)	
Медь взвешенная	4,3	61,2	20,8
Никель			23,2
Взвешенный Растворенный	1,3	23,7	5,5
	10,8	22,4	15
Цинк			
Взвешенный	19,2	75,4	30,9
Растворенный	16,6	29,4	21,8
Свинец взвешенный	2,68	52,2	13,5
Хром взвешенный	3,87	32,5	3,5
Кадмий взвешенный	0,11	2,6	0,78
Общая минерализация	447	725	515
Аммонийный азот	1,44	17,2	10,5
Нитраты	0,46	5,1	2,7
Нитриты	1,64	5,4	2,2
Мутность	9,6	23,3	12,6

Примечание. Концентрации микроэлементов - в мкг/л, прочих - в мг/л.

Распределение химических элементов в рассматриваемой зоне реки в целом однородно и характеризуется постепенным убыванием содержания вниз по потоку, что наиболее четко выражено для растворенных форм. В то же время на отдельных участках реки отмечено увеличение содержания микроэлементов, связанное с их дополнительным поступлением. Таким образом, миграция и распределение химических элементов в этой зоне определяется взаимодействием двух групп разнонаправленных процессов: 1) способствующих выведению

в водных потоках рассеяния, сопровождаемое исследованием основных миграционных форм нахождения - растворенной и взвешенной - позволяют реально оценить параметры зоны воздействия источников загрязнения, выявить экологически опасные участки и с этих позиций корректировать возможность того или иного типа водопользования, а также наметить характер, необходимость и объемы природоохранных мероприятий.

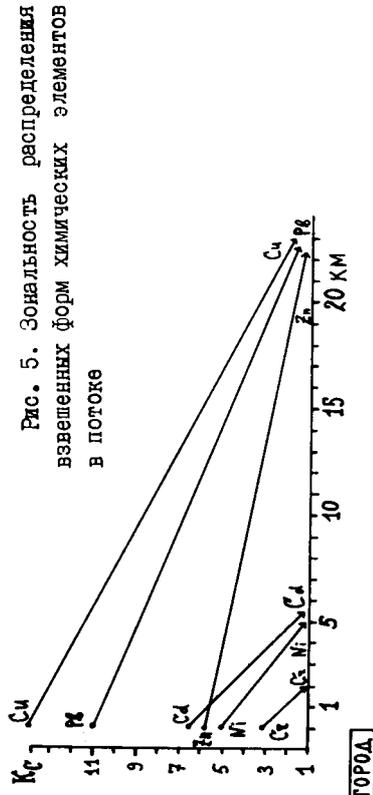


Рис. 5. Зональность распределения взвешенных форм химических элементов в потоке

ГОРДА

2. Методика исследований по детальной геохимической оценке состояния поверхностных водных систем

Детальные геохимические исследования проводятся, главным образом, в центрах выявленных ранее аномалий. Основная их цель - углубленная оценка качества водной среды на основе анализа ее пространственно-временных изменений и получение данных для прогноза ее изменения при продолжающемся воздействии. Материалы исследований являются основой для разработки конкретных водоохраных и санитарно-гигиенических мероприятий.

2.1. Общая структура исследований

Задачи по выявлению и изучению пространственно-временных особенностей водных антропогенных потоков рассеяния могут быть решены путем организации специальных наблюдений по кинетике и динамике распределения химических элементов и форм их нахождения на загрязненных участках водотоков, выявленных литохимической съемкой донных отложений на этапе геохимического картирования.

Изучение кинетики распределения химических элементов и форм их миграции в водном потоке проводится путем организации серии

прослеживаний распределения элементов от источника загрязнения вниз по реке. Отбор проб при этом производится с учетом скорости движения воды и протяженности антропогенного потока рассеяния в донных отложениях. Полученные данные позволяют установить механизм миграции химических элементов, дальность их переноса, наличие зональности в потоке.

Изучение динамики распределения химических элементов и форм их нахождения осуществляется путем проведения наблюдений и пробования в течение определенных отрезков времени на эталонных створах с учетом пространственной структуры водного потока. Полученные данные позволяют выявить особенности динамики распределения элементов и соотношение форм их нахождения, оценить достоверный общий уровень загрязненности водной массы и установить комплекс элементов-индикаторов загрязнения в зависимости от источника загрязнения и гидрологических характеристик водотока.

Основой наблюдений является организация на исследуемых водотоках серии стационарных и временных створов. Как отмечалось, под створом наблюдения (или под створом пункта контроля, как принято в системе гидрометеослужбы) понимают условное поперечное сечение водотока, в котором проводят комплекс гидрохимических и гидрологических работ для получения данных о показателях качества воды.

При изучении пространственного распределения химических элементов на водотоке организуется серия створов наблюдения. Основой для выбора мест створов наблюдения являются результаты геохимического картирования донных отложений [27]. Важнейшим источником загрязнения необходимо дополнительно учитывать особенность ставки загрязняющих веществ и характеристик сброса.

Наиболее распространены случаи случайного поступления сточных вод и отводимых поверхностных вод по системе ручьев-притоков главной реки. Это позволяет рассматривать ручьи как своеобразные точечные источники загрязнения. Для характеристики непосредственно источника загрязнения один створ располагается в предустьевой части ручья, на 5-10 м выше непосредственно попадания речных вод при повышении уровня воды в реке. Створ ниже устья ручья на основном водотоке должен располагаться в месте достаточного полного смешения сточных и речных вод. Это так называемый замыкающий створ зоны смешения. Способы определения створа смешения описаны

ростью течения, расходом воды и т.п. При стационарном и полустационарном характере створов их организация в принципе несложна и описана в соответствующей литературе [6, 30, 40]. На подготовительном этапе работ проводится также исследование по определению скорости добегания вод от створа к створу.

Для получения надежных пространственных характеристик антропогенного погожа необходимо опробование на створах проводить несколько раз (не менее чем с 5-кратной повторностью). Наблюдения проводятся в определенный гидрологический период (межень, половодье, сезон паводков) ежедневно либо с интервалом в 1-2 дня. Каждое опробование обязательно сопровождается комплексом гидрометрических и визуальных наблюдений. Особенно важны они в период половодий и паводков. Рекомендуется также фиксировать и метеорологические явления.

Организация работ в периоды весеннего половодья требует деятельного знания гидрологического режима водотока и метеорологической ситуации. В каждом конкретном случае она может иметь свои особенности. В качестве примера приведем работу, показывающую особенности опробования воды в весеннее половодье [50].

Одновременно с исследованием пространственного распределения элементов организуется изучение динамики их распределения. Опыт работ свидетельствует, что динамические исследования целесообразней проводить после работ по выявлению зон влияния.

Динамические наблюдения, как отмечалось, необходимы для получения достоверных и полных данных о комплексе загрязняющих веществ, уровней их концентрации и формах вхождения. С этой целью динамические наблюдения синхронно проводятся не менее чем на четырех-пяти створах, фиксирующих составные наиболее характерных зон пространственной структуры потока рассеяния.

Для характеристики особенностей поступления химических элементов от источника загрязнения и выявления комплекса загрязняющих веществ один створ располагается в предустьевой части ручья, дренажного промзону (или волзи источника сброса). Следующий створ располагается в конце зоны смешения речных и сточных вод. Число створов в зоне распределения веществ природными факторами митраши, как указывалось, может быть разным. Оно определяется детальной работой и конкретными местными задачами исследований. В общем случае необходима организация не менее двух створов, один из которых является замыкающим створом зоны влияния источника за-

в соответствующей литературе [22, 33, 46]. Расчетное положение створа смешения необходимо уточнить во время проведения геохимических работ. Возможно использование данных по термическому режиму вод [57] (обращаемые сточные воды часто теплые и участок выравнивания температур легко устанавливается). Если возможно по гидрометрическим соображениям, для установления створа полного смешения используются флюоресцентные красители, позволяющие экспрессивно исследовать распространение загрязняющих веществ в реке [58].

Для расчета параметров зоны смешения и контроля получаемых геохимических данных необходима организация створа наблюдений на основном водотоке выше устья ручья, дренажного промзону. Следует иметь в виду, что данный створ является контрольным, но не может рассматриваться как фоновый, так как не исключено влияние поверхностного стока, атмосферных выпадений и расположенных выше источников загрязнения.

Расположение створов наблюдений на участке реки ниже зоны смешения обосновывается данными литохимической съемки и особенностями геоморфологии русла. В частности, необходимо особое внимание обращать на существующие в реке геохимические барьеры (места перегиба профиля реки, затоны, участки резкого меандрирования и т.п.), т.е. участки, являющиеся местами интенсивной аккумуляции переносимого рекой материала. Для анализа распространения потоков на первых километрах от источника загрязнения (5-7 км) створы наблюдений необходимо располагать друг от друга на расстоянии не больше, чем 1000 м. По мере удаления от источника оно может быть увеличено до 1,5-2 км, поскольку гидрохимическая структура антропогенного потока в водотоке становится более стабильной. Если же на данном участке реки существуют дополнительные источники загрязнения, то это, естественно, также должно учитываться.

Общее число створов определяется размером зоны влияния конкретного источника загрязнения, выявленной по результатам съемки донных отложений. Если зона влияния прослежена до реки более высокого порядка, то обязательно оборудование створа в устье следующей реки - замыкающего створа бассейна. Этот створ (устье реки) также может рассматриваться как своеобразный точечный источник загрязнения по отношению к следующей реке.

На створах проводится комплекс гидрометрических и гидрологических наблюдений. Они включают наблюдение за уровнем воды, ско-

и с различных горизонтов погона, конечно, дает более информативную информацию. Однако в этом случае многократно увеличивается трудоемкость подготовительных и аналитических работ, что не всегда оправдано.

Опыт работ свидетельствует, что на малых и средних реках эффективен отбор смешанных (средних) на месте проб. На больших реках, особенно при существующих различных в антропогенном освоении берегов, желателен разделенный анализ отбираемых проб. Важно подчеркнуть, что нельзя произвольно менять от створа к створу точки отбора. Пробы должны всегда отбираться в определенном положении к водотоку, с учетом его гидродинамики и скорости дообегания воды.

На малых и средних реках поверхностные пробы воды отбираются специально предназначенным для этой цели белым полиэтиленовым или винилпластовым ведром. На более крупных реках, особенно при отборе с глубин, применяются различные виды винилпластовых багетметров. Описания последних содержатся в специальной литературе [41, 42]. Большой опыт изготовления различного типа модернизированных багетметров описан в выпускаемых Институтом биологии внутренних вод АН СССР информационных бюллетенях "Биология внутренних вод".

Общим требованием, предъявляемым к сосудам и емкостям для транспортировки и хранения проб, лучше всего отвечает полиэтиленовая посуда [2] или емкости из прозрачного, бесцветного химически стойкого стекла [47]. Более практичной, особенно на этапе отбора и транспортировки проб, является полиэтиленовая посуда.

К месту обработки и анализа пробы транспортируются в белых полиэтиленовых бочках или баках.

Емкости и приборы, используемые при отборе и транспортировке проб, перед использованием тщательно моются концентрированной соляной кислотой. Для обезжиривания используют синтетические моющие вещества. Остатки использованного для мытья реактива полностью удаляют тщательной промывкой емкостей водопроводной и деионизированной водой. Подобную процедуру рекомендуется проводить периодически. При отборе проб емкости следует несколько раз ополаскивать исследуемой водой. При проведении работ обычно ополаскивание емкостей прекращают за конкретными створами. Это значительно снижает вероятность вторичного загрязнения проб.

Недопустим отбор проб воды приборами и емкостями из металла

85

грязнения (он выбирается по данным литохимического опробования донных отложений и прослеживания гидрохимических аномалий). Другой створ может быть расположен в центральной части выявленного в донных отложениях потока рассеяния. Створы динамических исследований по расположению должны быть совмещены с соответствующими створами прослеживания. Это уменьшает затраты на их оборудование и увеличивает информативность работ. Отбор проб проводится с выбранной частотой, но, как указывалось, не менее 10 дней подряд, и сопровождается соответствующим комплексом визуальных, гидрометрических и метеорологических наблюдений. Опробование осуществляется с учетом скорости дообегания воды от створа к створу.

При проведении динамических наблюдений обязательна организация подобного комплекса работ на фоновых водотоках. При невозможности этого обязательно проведение исследований на створе, расположенном от изучаемого источника загрязнения выше по течению.

Для достаточно полной характеристики водной системы циклы динамических наблюдений и работ по выявлению зон влияния следует проводить во все наиболее важные гидрологические периоды (летняя и зимняя межень, половодье весеннее, паводки летние, осенние).

2.2. Методы отбора и обработки проб воды на створах

Достоверность информации о состоянии водных объектов во многом зависит от способа отбора, предвзвешенной обработки и хранения проб, а также от выбранной системы методов их анализа.

На неглубоких водотоках (до 2-3 м) пробы воды на створах наблюдения отбираются с глубины 0,2-0,5 м. При небольшой ширине русла (до 20-30 м) опыт показывает возможность отбора одной таковой пробы в центре потока (на стремне). Но более оправдан на всех водотоках отбор трех проб (на стремне и ближе к берегам), которые затем осредняются на месте отбора.

При работах на очень крупных реках возможен отбор проб с различных горизонтов. Как правило, пробы берутся по трем вертикалям (на стремне и ближе к берегам) с трех уровней (поверхностный, средний и придонный). Пробы в этом случае в зависимости от поставленной цели могут анализироваться раздельно, либо осредняются на месте отбора.

Раздельное изучение проб из различных гидродинамических зон

84

Естественно, что это приводит к изменению истинного соотношения весовых концентраций взвешенных и растворенных форм. Поэтому не следует фильтровать через один фильтр слишком долго, следует менять фильтр, не дожидаясь их закипания (при этом, разумеется, надо фиксировать объем воды, прошедший через фильтр).

Опыт работ показывает, что без особых усилий и при эффективной работе фильтра удаётся профильтровать 1-3 л воды. На фильтре в таком случае осаждаются до 20-80 мг взвеси из загрязненных вод или 15-40 мг взвеси из фоновых вод. Для анализа взвеси на широкий круг элементов с приемлемой чувствительностью можно обработать несколько фильтров, что увеличивает навеску.

Мытищинские фильтры перед утихомирением необходимо дважды прокипятить в дистиллированной воде по 20 мин. для очищения пор. С фильтров на лавсановой основе снимается электростатический заряд.

Перед началом фильтрации проба воды тщательно перемешивается. Эта процедура (необходимая для усреднения распределения взвеси) повторяется перед каждым наполнением воронки. Для последующих расчетов тщательно фиксируется объем воды, пропускаемый через фильтр.

Фильтрация для определения мутности проводится через специально взвешенные для этих целей фильтры. Перед взвешиванием они помещаются в эксикаторы на несколько дней для достижения постоянного веса. Взвешивание производится на аналитических весах в несколько повторностей (первое взвешивание через 10 дней после нахождения в эксикаторе, затем через 3 дня и, при выявлении устойчивого постоянного веса, еще через 3 дня). Желательно все пробы фильтровать через взвешенные фильтры, это позволяет производить последующие расчеты содержания не только через объем фильтра, но и используя массу взвеси на фильтре. Однако взвешивать все фильтры очень трудоемко, поэтому чаще работают с невзвешенными фильтрами, выражая результаты анализа в воде в виде объемной концентрации. Знание мутности позволяет пересчитать объемную концентрацию в весовое содержание в составе взвеси.

Определенная часть отобранной пробы (как правило, большого объема - 40-60 л) отстанивается в течение суток в белых полиэтиленовых бочках или баках. Это необходимо для получения больших количеств взвеси, используемой для изучения форм нахождения элементов, гранулометрического и минералогического анализов, а также

или с металлическими деталями и их хранение перед анализом в металлических контейнерах. В литературе имеются указания, что даже металлический трос для спуска на глубину батометров представляет определенный источник загрязнения отбираемых вод металлами [10]. Последнее особенно важно учитывать при работах на фоновых водотоках.

После отбора и доставки проб в лабораторию (цеховую или отплавную) они немедленно фильтруются. Это производится для разделения растворенных и взвешенных форм химических элементов. В последнее время взвешенный материал отделяют путем фильтрования через мембранные фильтры с отверстиями 0,4-0,5 мкм [10, 12, 19, 55].

Данный метод считается наиболее эффективным, хотя и трудоемким. Применение фильтров с более мелкими порами очень замедляет фильтрацию, уменьшает количество собираемой взвеси и оказывает механическое воздействие на твердые частицы (например, разрушает планктонные организмы). Фильтрация производится на специальных воронках из оргстекла под давлением инертного газа или азота, либо под вакуумом [4, 10, 18, 23].

В нашей стране для фильтрации используются мембранные нитроцеллюлозные ультрафильтры Мытищинской фабрики, а также фильтры Синпор. В зарубежной практике применяются мембранные фильтры *Milroye H.A., Sartorius*, а в последние годы широко применяются ядерные ультрафильтры *Milroye*.

Специально проведенные исследования [12] показали, что более репрезентативными являются фильтры типа *Milroye* и ядерные на лавсановой основе.

В самое последнее время в Гидрохимическом институте разработан и внедрен в практику метод фильтрации под давлением (до 15 атм) через целлофановые пленки, позволяющий отделять взвесь и коллоиды от истинно растворенных компонентов речной воды [9].

Тем не менее до сих пор более доступными, дешевыми и распространенными являются нитроцеллюлозные фильтры. Для них характерна вариабельность диаметров пор [12], в результате чего в раствор могут попадать более крупные частицы, чем указанные в паспорте размеры. Кроме того, эти частицы могут забивать поры и фильтр и задерживать частицы гораздо меньше, чем эффективный диаметр пор.

для определения тех элементов, которые невозможно исследовать на фильтрах (очень малые содержания в навеске и необходимость фильтрования больших объемов воды, что трудоемко). Особенно эффективен анализ отстоя на широкий спектр элементов при выявлении комплекса последних в зонах загрязнения.

После отстаивания вода сливается с помощью сифона. Оставшийся отстой с небольшим количеством воды помещается в бюксы и досушивается в сушильных шкафах при температуре 50-60°C.

Анализ материала отстоя выражается обычно в единицах массы (масса элемента на единицу массы отстоя, например мг/кг), или в процентах. Знание мутности позволяет эти данные перевести в объемную концентрацию (мг/л).

В современных океанологических исследованиях для отделения больших объемов взвеси проводят центрифугирование [12, 20] с использованием многокамерных и сарабанных сепараторов непрерывного действия. При этом получают так называемую сепарационную взвесь. Обычно применяют промышленные сепараторы НСМ-2, НСМ-3, САЖ-3М, СЦС-3М с тарельчатыми вставками. Корпус и тарелки сепараторов выполнены из нержавеющей стали, трубопроводы и краны - из латуны [12, 20]. Этот способ эффективен и для речной взвеси.

Таким образом, после предварительной обработки водных проб мы получаем осадок на фильтрах (которые высушиваются и хранятся в чашках Петри), отстой или сепарационную взвесь (хранятся в пакетиках из кальки или бюксах) и фильтрат - та часть воды, которая прошла через фильтр.

Взвесь на фильтрах, отстой и сепарационная взвесь не требуют немедленного анализа и могут храниться некоторое время в соответствующих условиях (прохладное темное место). Но необходимо непосредственно после их получения разделить и приготовить пробы к соответствующим видам анализа (см. ниже). Кроме того, следует помнить, что даже в твердом материале возможны различные фазовые превращения химических элементов, особенно в нецелигодных для хранения условиях. В частности, очень недолго хранится ртуть. Поэтому анализ твердого взвешенного материала необходимо проводить в как можно более короткое время.

Даже кратковременное хранение собственно проб воды - фильтра - без необходимой предосторожности может привести к заметным изменениям концентраций и форм нахождения химических элементов. В связи с этим обязательно немедленно проводить анализы на

компоненты, которые не могут без существенных потерь долго находиться в пробах или не выдерживают хранения. Далее осуществляют сепарацию проб на химические компоненты, которые могут определенное время храниться. Затем производится концентрирование проб (экстракция, осаждение, упаривание и т.п.) на наиболее важные компоненты, после чего они могут храниться достаточно долго до отправки на анализ.

Следует отметить необоснованность мнения, что пробы на тяжелые металлы могут храниться длительное время при комнатной температуре и подкисление азотной кислотой до pH=3-4 можно делать непосредственно перед анализом [46]. Дело в том, что даже если в некоторых случаях не меняются валовые содержания элементов, то несомненно, меняются фазовые состояния их. Так, может меняться соотношение растворенных органических и неорганических форм элементов. Подкисление проб в соответствии с существующими методиками, вероятно, оправдано тогда, когда определяются только валовые содержания в растворенной форме. До анализа рекомендуется сохранять пробы в холодильнике при температуре 3-5°C [48].

2.3. Организация химико-аналитических работ

На рис. 6 показана используемая нами в течение нескольких лет общая схема обработки и анализа водных проб. Реализация такой схемы требует разветвления в полевых условиях достаточно сложной лаборатории (при отсутствии стационарной), предельно значимой, как отмечалось, для фазового разделения, консервации, концентрирования проб на химические элементы, а также для экспрессного определения отдельных компонентов состава воды, быстро меняющих свое содержание или форму нахождения.

Еще раз подчеркнем, что все подготовительные процедуры (фильтрование, консервация, концентрирование) необходимо проводить в день отбора проб.

Поясним наиболее важные моменты данной схемы.

Как следует из схемы, фильтрат разделяется на аликваты по видам переменных анализов. Во всех случаях необходимо непосредственно в поле проводить несложные по организации и методике операции разделения сумм тяжелых металлов, хлора, сульфатов, фосфора, железа (двух- или трехвалентного), окисляемости, нитратных, нитритных и аммонийных форм азота и pH. Имененный этих показателей

очень характерны в условиях техногенного воздействия и хорошо ориентируют исследователя при проведении полевых работ. Желатель- но также проведение в полевой лаборатории и общесолевого анализа. Все эти виды анализов хорошо известны и проводятся по стандарт- ным, довольно экспрессным методикам [34]. Все остальные химичес- кие элементы анализируются в стационарной лаборатории, а в поле- вых условиях лишь тем или иным способом консервируются.

На ряд элементов (селен, фтор, молибден, мышьяк) пробы филь- та- та консервируются подкислением их азотной или соляной кислотой с добавлением 2 мл хлороформа на 1 л воды.

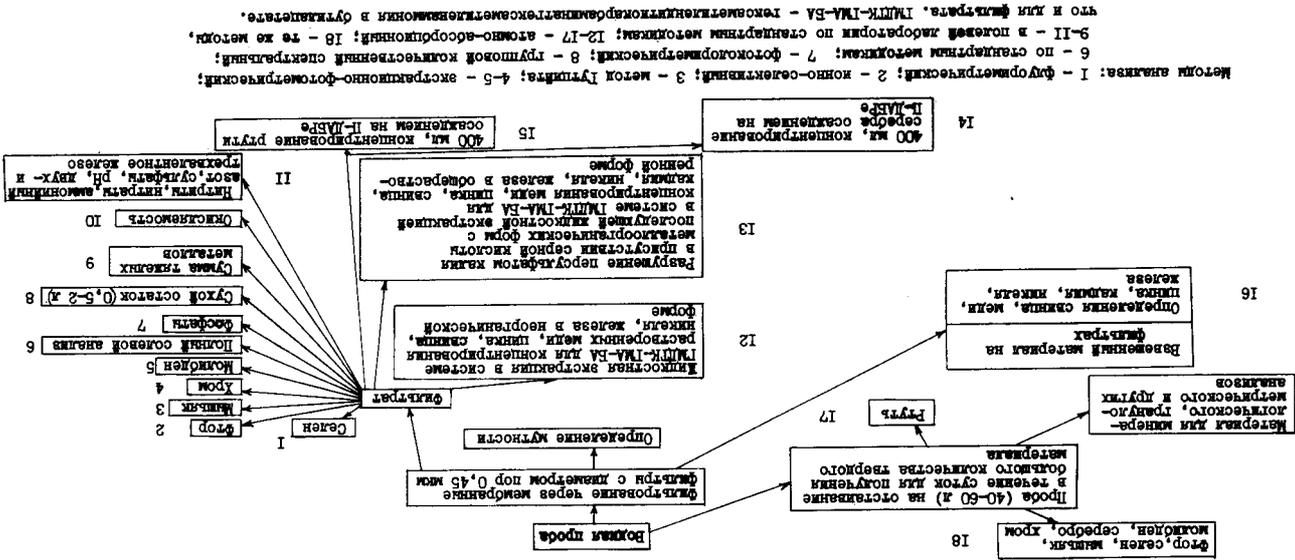
С целью расширения круга элементов, анализируемых в раство- ренной форме, используется количественный спектральный анализ сухого остатка (на 1 л воды). Для этого применяется малый камер- ный электрод, позволяющий чувствительность и точность определения многих элементов [24]. Из данных, приведенных в табл. 13, следует, что, несмотря на довольно высокую трудоемкость пробоподготовки и анализа, получаемые результаты очень важны и интересны. Они, в частности, позволяют выявить очень широкий комплекс обычно не изучаемых химических элементов, накапливающихся в техногенных ис- дробах химических аномалиях. Таковы, например, барий, бериллий, ванадий, некоторые редкие земли, олово, сурьма, титан и алюминий, образующие, как оказалось, контрастные и очень контра- стные потоки рассеяния. Закономерности распределения и накопле- ния этих элементов в водных системах и их экологическое значение пока еще очень плохо исследованы. Для некоторых элементов (ко- бальт, молибден, цинк, мышьяк, медь) отмеченный метод, однако, пока неэффективен.

Определение серебра, ртути, свинца, меди, никеля, цинка, ка- дмия, хрома, железа - химических элементов, приоритетных в боль- шинстве антропогенных потоков рассеяния, проводится чаще всего атомно-абсорбционными методами, хорошо освоенными многими лабо- раториями и, в целом, обеспеченными приборной базой.

Концентрирование ртути и серебра проводят осаждением на -Дабре из 400 мл воды. Этот способ концентрирования удобен и позволяет получить высокую чувствительность [29].

Для концентрирования меди, свинца, никеля, кадмия, цинка, же- леза эффективна жидкостная экстракция в системе ГМДК-ГМА-БА (см. рис. 6), хотя вполне приемлемы и многие другие способы. Экстракцию проводят с концентрированием как всех (органических и неоргани-

Рис. 6. СХЕМА ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА ВОДНЫХ ПРОБ



ческих) растворенных в воде форм элементов, так и только неорганических. Это позволяет оценить соотношение форм. В первом случае для разрушения металлоорганических соединений используются либо сильные окисляющие агенты (персульфат калия в присутствии серной кислоты [53]), либо воздействие на раствор ультрафиолетового облучения в кислой среде [52]. Персульфатное окисление заключается в добавлении к 500 мл фильтрата 10 мл 0,1M раствора $K_2S_2O_8$ + 10 мл 0,4N раствора H_2SO_4 . В работе [59] показано, что для полного окисления органических соединений в растворе достаточно 5-10 мин. После окисления устанавливается оптимальный pH и металлы экстрагируются, как неорганическая форма (т.е. в системе $IMTIC-IMA-BA$).

Окисление органических комплексов ультрафиолетовым облучением может проводиться по методике, разработанной в [52].

Раздельная экстракция сумм растворенных форм и неорганических форм позволяет после анализа рассчитать долю органических форм (по разности между общей растворенной и неорганической формами).

Отмеченный метод жидкостной экстракции хорошо известен и широко используется в гидрохимических исследованиях [3, 40, 42].

В последнее время для концентрирования металлов из вод начинают применяться полимерный тиоэфир. Этот метод разработан Ю.А. Золотовым с соавторами. Суть его в следующем. Для повышения эффективности сорбции применяют смесь осадителей - полимерного тиоэфира и дитиоцианкарбоната натрия. Сорбция проводится в нейтральном буферном растворе при pH=5-6. В этих условиях выделяются в осадок с тиоэфиром микрограммовые количества свинца, кадмия, меди, никеля, кобальта, индия, таллия, висмута, хрома. Этот метод также позволяет концентрировать как общерастворенную, так и неорганическую форму металлов. Он заметно быстрее и проще, чем многие другие методы, но его пока слабо внедряют.

Для соблюдения сопоставимости данных взвешенное вещество и растворенные формы желятельно определять одним методом. Для значительных групп элементов наиболее удобны в этих случаях атомно-абсорбционные методы. Как показывает опыт, достигнутые при указанных условиях анализа и приемах концентрирования пределы обнаружения позволяют работать с уровнями содержания, близкими к фоновым. Пробы фильтров со взвесью разрушают мокрым сжиганием.

Наибольшую сложность представляет получение навесок взвеси

Т а б л и ц а 13

Пример содержания химических элементов в речных водах по данным количественного спектрального анализа сухих остатков (в мкг/л)

Элемент	Чувствительность определения	Фоновое содержание	Типичное аномальное содержание
Алюминий	0,15	200,0	1500,0
Барий	9,0	25,0	150,0
Цинк	30,0	-	300,0
Хром	0,9	20,0	70,0
Титан	2,0	20,0	300,0
Марганец	6,0	12,0	150,0
Свинец	3,0	3,0	45,0
Ванадий	1,2	3,0	45,0
Сурьма	2,0	2,0	10,0
Олово	2,0	2,0	30,0
Никель	2,0	1,5	50,0
Лантан	1,0	1,2	30,0
Индий	0,9	0,9	1,5
Кадмий	0,9	0,9	27,0
Молибден	0,6	0,8	35,0
Бериллий	0,1	0,3	1,0
Иттербий	0,15	0,15	0,6
Медь	15,0	-	-
Кобальт	7,0	Не обн.	Не обн.
Мышьяк	10,0	-	15,0
Серебро	0,12	0,12	1,2
Висмут	0,15	Не обн.	Не обн.
Вольфрам	40,0	Не обн.	Не обн.

10. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 160 с.
11. Денисов А.И., Шинкар Г.Г. Приборы для определения гидрологических параметров и качества воды. - В кн.: Гидрология суши. (Итоги науки и техники, ВИНИТИ). Т.3. М.: ВИНИТИ, 1975, с.113-163.
12. Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982, 120 с.
13. Еременко В.Я. Спектрографическое определение макроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1969, 107 с.
14. Израэль Ю.А. Проблемы охраны природной среды и пути их решения. Л.: Гидрометеоздат, 1984, 48 с.
15. Крайнов С.Р., Соколов И.Ю. ГОСТ 2874-73 "Вода питьевая" с позиций современной геохимии и аналитической химии подземных питьевых вод. - Гигиена и санитария, 1980, № 6, с.65-67.
16. Крайнов С.Р., Швец Р.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980, 285 с.
17. Крайнов С.Р., Соколов И.Ю., Галицын М.С. Геохимический анализ ГОСТ 2874-73 "Вода питьевая", пути его совершенствования. - Водные ресурсы, 1981, № 2, с.109-119.
18. Кузьмин Г.В. Портативный прибор для фильтрации под давлением. - В кн.: Растительность волжских водохранилищ. М.-Л.: Наука, 1966.
19. Лисицын А.Л. Методика изучения взвеси с геологическими целями. - В кн.: Тр. НОАН СССР, 1956, т.19, с.60-65.
20. Лисицын А.Л. Распределение и состав взвешенного материала в морях и океанах. - В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, с.12-21.
21. Логина Л.Г., Арапова Р.М. Применение малого камерного электрода для повышения чувствительности и точности спектрального определения халькофильных элементов. - В кн.: Новые данные по минералогии и минералогическим исследованиям. М.: ИМГР, 1977, с.19-26.
22. Лучшева А.А. Практическая гидрометрия. Л.: Гидрометеоздат, 1984, 325 с.
23. Майстренко Ю.Г. Прибор для фильтрации воды в полевых условиях. - В кн.: Тр. Ин-та Гидробиологии АН УССР, 1963, № 39, с.31-37.
24. Маккавеев Н.И. Русло реки и эрозия в ее бассейне. М.:

на ртуть из-за невиссокой концентрации ее во взвеси. Поэтому на практике часто используют материал суточного отстоя взвеси из больших объемов воды (что, разумеется, вносит некоторую погрешность по сравнению с фильтрованием).

Материал отстоя используют также для определения других элементов, требующих больших навесок (например, селена, серы, серооборота), а также для определения более широкого круга элементов спектральными количественными методами.

При необходимости изучения форм нахождения химических элементов в твердом взвешенном веществе применяют различные схемы фазового химического анализа [10, 55].

Л и т е р а т у р а

1. Алексин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970, 444 с.
2. Алексин О.А., Семенов А.Л., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеоздат, 1973, 269 с.
3. Алмюри И.П., Тарасевич Н.И., Целев В.Л. Применение гексаметилендицианкарбамината гексаметиленаммония для экстракционного атомно-абсорбционного анализа. - Журн.анал.химии, 1972, т.27, вып.4, с.647-650.
4. Балонов И.М. Усовершенствованный прибор для фильтрации воды под давлением. Биология внутренних вод (информ.бюлл.), 1979, с.26-29.
5. Бутурин Н.В. Современное состояние и развитие исследований по экологии внутренних водоемов. - Гидробиологический журнал, 1979, т.15, № 8, с.3-4.
6. Бяков В.Д., Васильев А.В. Гидрометрия. Л.: Гидрометеоздат, 1977, 448 с.
7. Влияние промышленно-сельскохозяйственных зон на качество вод верхностных водотоков. - Водные ресурсы, 1981, № 4, с.118-125. Авт.: Л.Н.Алексинская, В.М.Боршманский, Ю.Е.Свет, и др.
8. Временные методические указания гидрометеорологическим станциям и постамам по отбору, подготовке проб воды и грунта на химический и гидробиологический анализ и проведение анализа первого дня. - М.: Гидрометеоздат, 1983, 25 с.
9. Гаранжа А.П., Коновалов Г.С. Метод выделения коллоидной формы миграции макроэлементов. - В кн.: Второе Всесоюзное совещание по методам анализа природных и сточных вод. М.: ГЕОХИ, 1977, с.121-122.

Изд-во АН СССР, 1955, 321 с.

25. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 1982, 66 с.
26. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982, 112 с.
27. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения поверхностных водотоков химическими элементами. М.: ИМГРЭ, 1982, 73 с.
28. Методические указания по принципам организации системы наблюдений и контроля за качеством воды водоемов и водотоков на сети Госкомгидромета в рамках ОУСНК. Л.: Гидрометеоздат, 1984, 40 с.
29. Новый метод определения ртути в водах. - В кн.: Методы исследований в области технологии редкометалльного сырья и охраны окружающей среды. М.: ИМГРЭ, 1982, с.124-132, Авт.: И.И. Назаренко, Л.И.Кашина, Т.В.Бахарева, И.В.Кислова.
30. Общая гидрология (гидрология суши). Л.: Гидрометеоздат, 1984, 423 с.
31. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков. ГОСТ 17.1.3.07-82. Введ.01.01.83, 12 с.
32. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. М.: Минздрав, 1975, 30 с.
33. Практические рекомендации по расчету разбавления сточных вод в реках, озерах и водохранилищах. Л.: ГТИ, 1973, 101 с.
34. Резников А.А., Мулкинская Е.И., Соколов Н.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970, 181 с.
35. Россинский К.Н., Лебольский В.К. Речные насосы. М.: Наука, 1980, 218 с.
36. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеоздат, 1977, 541 с.
37. Саев Ю.Е. Геохимическая оценка техногенной нагрузки на окружающую среду. - В кн.: Геохимия ландшафтов и география почв. М.: Изд-во МГУ, 1982, с.84-100.
38. Саев Ю.Е., Глебов А.В. Геохимическая оценка антропогенного воздействия и оптимизация взаимодействия общества и окружающей среды. - В кн.: Исследование окружающей среды геохимическими методами. М.: ИМГРЭ, 1982, с.3-15.
39. Саев Ю.Е., Янин Е.П. Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках. - В кн.: Методы изучения техногенных геохимических аномалий. М.: ИМГРЭ, 1984, с.31-44.
40. Самохин А.А., Соловьев Н.Н., Догановский А.М. Практикум по гидрологии. Л.: Гидрометеоздат, 1980, 296 с.
41. Сергеев Е.П., Можав Е.А. Санитарная охрана водоемов. М.: Медицина, 1979, 152 с.
42. Справочник по гидрометеорологическим приборам и устройствам. Л.: Гидрометеоздат, 1963, 262 с.
43. Стеженская Н.Н. Тепловое загрязнение вод (обзор зарубежных исследований). - Изв. АН СССР, сер.геогр., 1977, № 3, с.104-112.
44. Тойка М.А. О величинах ПДК элементов-загрязнителей в почвах, водах, воздухе и рыбах, разработанных и применяемых в Финляндии. - Бюлл.Почвенного ин-та им.В.В.Докучаева, 1980, вып. XXIV, с.36-37.
45. Тушинский С.Г. Изучение динамики вод суши. - В кн.: Гидрология суши. (Методы науки и техники, ВИНТИ). Т.3. М.: ВИНТИ, 1978, с.14-63.
46. Тушинский С.Г., Шинкар Г.Г. Загрязнение и охрана природных вод. - В кн.: Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов. (Итоги науки и техники, ВИНТИ). Т.12. М.: ВИНТИ, 1982, с.3-19.
47. Унифицированные методы анализа вод. (Под общей ред.Ю.Ю. Дурье). М.: Химия, 1971, 254 с.
48. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.1. М.: СЭВ, 1965, 363 с.
49. Цыпурин Г.В. Характер и источники информации для оценки антропогенных воздействий на окружающую среду. - В кн.: Географические исследования в Московском ун-те. М.: Изд-во МГУ, 1976, 115-122 с.
50. Цыпурин Г.В. Баланс биогенных веществ как основа прогнозирования качества воды. - В кн.: Качество поверхностных вод в системе водосбор-река-водохранилище. М.: МЭГУ СССР, 1981, с.44-72.
51. Янин Е.П. Антропогенные потоки рассеяния химических элементов в поверхностных водотоках. - В кн.: Исследование окружающей среды геохимическими методами. М.: ИМГРЭ, 1982, с.43-56.
52. Armstrong F.A.I. et al. Photooxidation of organic mat-

- ter in seawater by ultraviolet radiation, analytical and other applications - Nature, 1966, 211, p.481-483.
53. Gibbs R. Mechanisms controlling world water chemistry. - Science, 1970, 170, N 3962, 1088-1090.
54. Goldberg E.D., Baker M., Fox D.L. Microfiltration in oceanographic research. - T.Max Res, 1952, II, N 2.
55. Forstner U., Wittmann G.T. W Metal pollution in the Ag-natic Environment. - Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag, 1977 - 486 P.
56. Montgomery I.R., Santiago R.I. Zinc and copper in particulate forms and "soluble" complexes with inorganic or organic ligands in the Guanajilo river and coastal zone, Puerto Rico. - Estuarine and coast.mar.z.gui, 1978, 6, N 1, III-III6.
57. Muralikrishna I.V., Sarma K.V.N., By o yant j'eb discharges into finite ambient waters. - J.Hydraul. Div.Proc. Amer. Soc. Civ. Eng., 1979, 105, N 5, 517-532.
58. Rutherford I.C., Taylor M.E.H., Davies I.D. Waikato river pollutant leaching rates. - I.Environ.Eng.Div.Proc.Amer.Soc. Civ.Eng., 1980, 106, N 6, II31-II50.
59. Slowey E., Hood D. Cu, Mn, Zn, concentration, in the Gulf of Mexico waters-Geoch. et cosmochim. acta, 1971, 35, N 2, 121-138.

Введение	3
I. Геохимические основы методики исследований при детальной оценке состояния поверхностных водных систем.	4
I.1. Особенности геохимических закономерностей распределения загрязняющих веществ в водных системах и методические задачи их изучения	7
I.2. Комплекс химических элементов в зонах загрязнения и анализ приоритетного списка ингредиентов загрязнения	10
I.3. Формы нахождения химических элементов в водных потоках как основа методики отбора и обработки водных проб и интерпретации данных опробования.	13
I.4. Динамика распределения химических элементов в водных потоках и обоснование частоты наблюдений за состоянием вод	21
I.5. Пространственное распределение химических элементов в водном потоке как основа для выбора участков стационарных наблюдений и оценки зоны влияния источников загрязнения	26
2. Методика исследований при детальной геохимической оценке состояния поверхностных водных систем	30
2.1. Общая структура исследований	30
2.2. Методы отбора и обработки проб воды на створах.	34
2.3. Организация химико-аналитических работ	39
Литература	44

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Утверждено к печати Институтом минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редакторы: Т.И.Нефелова, И.Л.Демба

Подписано к печати 30 декабря 1985 г.

Т-24816. Объем 3 л. Тираж 400.

Цена 30 к. Формат 60x90 1/16.

Заказ 19-85.

Ротапринт ИМГРЭ