

НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОЦЕНОК ИОННОГО СОСТАВА ТЕХНОПРИРОДНЫХ ВОД КУЗБАССА

Е. Л. Счастливцев, С. Г. Пушкин, А. А. Воротилов

PROSPECTS OF APPLICATION HYDROCHEMICAL SOFTWARE COMPLEX FOR EVALUATION OF IONIC COMPOUND OF KUZBASS NATURAL WATERS

E. L. Schastlivtsev, S. G. Pushkin, A. A. Vorotilov

Приводятся: результаты поэтапной обработки с использованием программного комплекса, экспериментальных данных анализов гидролого-гидрохимических параметров техноприродных вод Кузбасса; описания получаемых многоингредиентных модельных гидрохимических объектов; модельные гидрохимические показатели различных типов вод.

The paper presents: the results of stepwise processing of the experimental data of Kuzbass natural and technogenic waters hydrological and hydrochemical parameters analyses, using the software; the description of the received multi-component model hydrochemical objects; model hydrochemical characteristics of different types of waters.

Ключевые слова: модельные расчеты, гидрологические и гидрохимические показатели, анионы, катионы.

Keywords: model calculations, hydrological and hydrochemical parameters, anions, cations.

С целью автоматизации процесса обработки больших объемов гидролого-гидрохимической информации о техноприродных водах Кузбасса и получения их обобщенных характеристик, в среде Matlab создается пакет программ, позволяющий вычислять мониторинговые показатели вод различного происхождения (дождевых, речных, подземных, стоковых и т. д.), которые в последующем используются при идентификации источников загрязнения и оценках их вкладов [1, с. 163 – 169; 4].

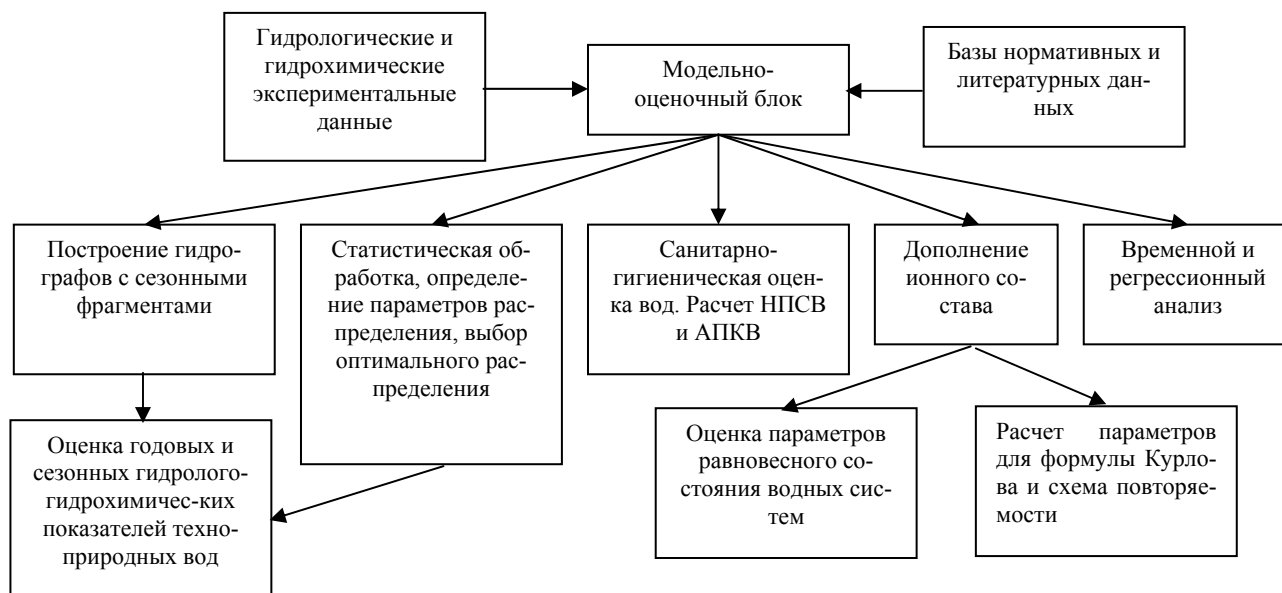


Рис. 1. Общая схема программного комплекса

В гидрологической части программы предусмотрена обработка годовых массивов данных по расходам рек с целью построения гидрографов, выделения гидрологических сезонов (зимняя межень, половодье, летне-осенняя межень, дождевые паводки) и определения для них статистических показателей (таблица 1). Эти данные, наряду с химическим составом проб, использовались для выявления сезонных и межсезонных закономерностей формирования различных типов вод.

Таблица 1

Статистические показатели сезонных расходов воды р. Средняя Терсь за 1993 г. (м³/с)

	N	Среднее	Ст. откл	Минимум	Максимум
Зим. меж	92	12,9	1,7	10,7	19,2
Половодье	106	180,0	132,3	21,1	538,0
Лет. меж	46	27,9	9,7	18,9	63,3
Дожд. пав	70	78,3	48,7	23,0	216,0
Ос-зим. м.	51	15,0	2,0	12,5	20,3

В работе использованы данные ряда организаций, осуществляющих мониторинг на территории Кемеровской области [3, с. 566 – 569; 5], полученные с использованием различных методик, содержащие разное количество определяемых ингредиентов, и зачастую характеризованные по неполному составу ионов. Так, например, в водах р. Ускат и Средняя Терсь определяются ионы NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ и, как правило, не определяется ион натрия. Поэтому на начальном этапе автоматизации выполнялись вычислительные процедуры по восстановлению данных для основных ионов: натрия, кальция, магния, сульфатов, гидрокарбонатов и хлоридов, а характеристики остальных ионов используются в расчетах показателей недостающих ионов из основной группы и в последующих модельных расчетах.

Для сравнения использовались базы данных, созданные на основе, как правило, осредненных показателей, приводимых различными авторами, напр. [6 – 7].

Для каждого из ингредиентов определялся вид распределения (рассматривались нормальное, логнормальное и вейбулла), наиболее пригодный (оптимальный) для описания массива данных, и рассчитывались статистические показатели для двух наиболее часто используемых распределений нормального и логнормального (рис. 2 и табл. 2). В качестве критерия оптимальности использовалась сумма квадратов отклонений (СКО) от экспериментальных данных.

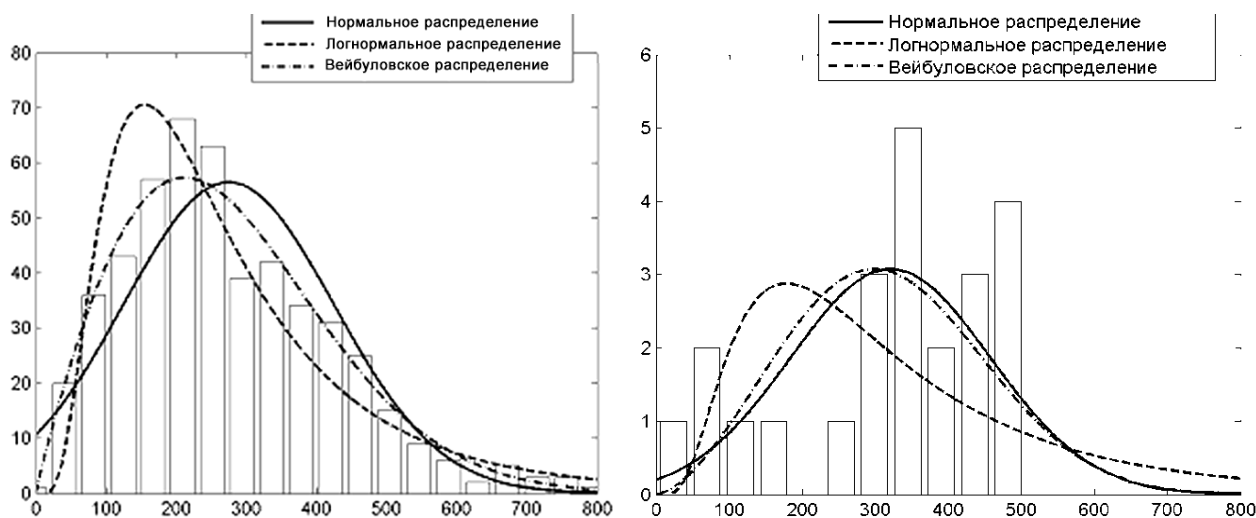


Рис. 2. Распределение содержаний гидрокарбонатов в подземных водах (а) и в р. Ускат (б)

Статистические параметры содержания ионов в подземных водах и стоках

	Подземные воды		Ускат		ш. Егозозская		р. Камышанский	
	СА	НСО ₃	СА	НСО ₃	CL	SO ₄	CL	SO ₄
N	504	504	23	23	20	20	28	27
ср. арифметическое	42,3	274,7	51,1	358,8	82,5	144,8	98,6	4,6
ст. отклонение	32,1	150,0	30,8	98,1	15,3	44,2	24,5	2,7
ср. геометрическое	31,0	231,4	39,3	338,2	80,9	138,3	96,0	4,2
лев. гр. ДИ	13,3	122,6	16,9	224,0	65,4	101,0	76,1	2,8
прав. гр. ДИ	72,5	436,7	91,6	510,8	100,0	189,4	121,1	6,4
мин. выб	1,8	14,0	6,3	67,3	42,4	82,0	34,0	1,9
макс. выб	286,6	856,4	122,7	504,6	105,0	246,0	160,5	16,2
Опт. распр	вейб	вейб	логн	норм	логн	норм	вейб	вейб
СКО	0,4	0,02	0,06	0,02	0,82	0,1	0,07	0,07

Табличные данные свидетельствуют, что для гидрокарбонатов подземных вод оптимальным является распределение Вейбула, а для вод р. Ускат нормальное.

В табл. 3 приведены параметры многоингредиентных модельных гидрохимических объектов (МИМГХО), сформированные путем усреднения 12 проб, одновременно отобранных в районе дислокации р. Бунгурский (расположенного в 16 километрах юго-западнее г. Новокузнецка).

МИМГХО характеризуются: областью определения данных ингредиентов, представленную данными гр. 2-3; средним арифметическим (гр. 4), являющимся аналогом кларковых содержаний; средним геометрическим (гр. 5); параметрами логнормального распределения гр. 6 – 7. В диапазоне от левой границы доверительного интервала (ДИ лг) до его правой границы (ДИ пг) содержится около 70 % экспериментальных данных каждого из ингредиентов. Из соответствующих параметров НПСВ аналогично формируются относительные ММГХО.

Один из блоков программы позволяет вычислять корреляционные зависимости, между измеряемыми ингредиентами и расходами воды в реке. Корреляции гидрокарбонатов с расходом воды представлены для р. Средняя Терсь рис. 4.

Таблица 3

Параметры многоингредиентных модельных гидрохимических объектов (мг/л)

	Минимум	Максимум	Среднее	Сред. геом.	ДИ лг	ДИ пг
1	2	3	4	5	6	7
Аммоний	0,12	1,77	0,61	0,39	0,15	1,02
Нитрат	0,57	56,48	12,28	2,79	0,48	16,22
Нитрит	0,2	1,7	0,54	0,39	0,18	0,85
Гидрокарбонаты	180	558,3	303,1	289,6	212,5	394,7
Калий	0,85	2,79	1,51	1,42	0,99	2,04
Кальций	55,79	197,5	3,00	87,58	2,14	123,42
Магний	11,19	93,39	7,96	22,81	2,31	42,27
Натрий	7,58	17,39	11,51	10,95	7,86	15,26
Сульфаты	8,12	329,7	71,32	42,9	15,6	117,99
Хлориды	3,58	10,59	7,86	7,57	5,56	10,31
Сухой остаток	201	1076	383,8	340,1	212,5	544,4

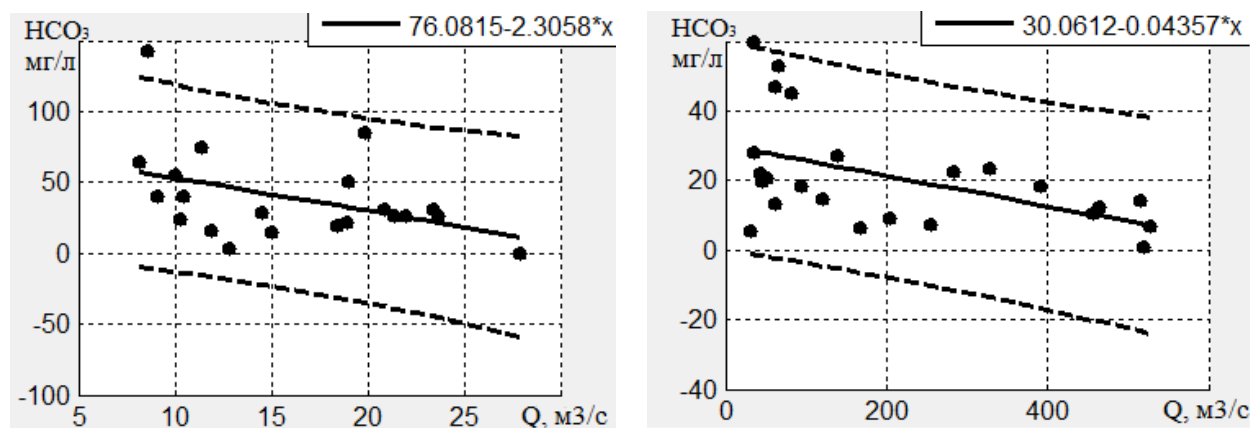


Рис. 3. Зависимость концентрации гидрокарбонатов от расходов воды в р. Средняя Терсь в межень и половодье 1989 – 1999 гг.

Данные рис. 3 и табл. 4 свидетельствуют о том, что реализуются различные тенденции поведения ингредиентов в зависимости от расхода воды, как возрастающие, так и убывающие.

Судя по уравнениям регрессии скорость убывания содержаний гидрокарбонатов в зависимости от расхода воды в межень, по сравнению с половодьем, значительно больше (в 33 раза для р. Средняя Терсь, в 19 раз для р. Ускат). Аналогичные тенденции реализуются для сульфатов и минерализации (Ср. Терсь, Ускат) и нитрита (Ускат). В водах р. Ускат для шести ингредиентов (аммоний, нитрат, магний, фосфат, хлорид, водород) в меженные и паводковые периоды реализуются противоположные зависимости их концентраций от расхода, убывающие и возрастающие соответственно. Для магния (р. Ср. Терсь), в противоположность этому, в меженный период проявляется возрастающая зависимость, а в половодье – убывающая. Концентрация кальция (р. Ср. Терсь) в меженный период убывает в 50 раз быстрее, чем в половодье, а в р. Ускат растет в 220 раз быстрее, чем в половодье. Это, по-видимому, свидетельствует о различиях процесса формирования содержаний ионов в различные гидрологические сезоны.

Таблица 4

Параметры регрессионных зависимостей ионов от расходов речных вод

	Ускат				Средняя Терсь			
	Половодье		Межень		Половодье		Межень	
	a	b	a	b	a	b	a	b
Аммоний	0,003	0,97	-0,77	2,39	0,0001	0,12	0,003	0,06
Нитрат	0,003	0,83	-0,16	1,4	3E-04	0,08	0,02	0,08
Нитрит	-0,0006	0,06	0,004	,04	4E-06	0,003	0,002	0,02
Сульфат	-0,2	67,7	-15,3	113	-0,0002	5,5	-0,03	5,7
Гидрокарбонат	-3,4	246	66	71	-0,07	44,2	-2,3	76
Кальций	0,05	30	11,3	32	-0,01	11,3	-0,5	18,5
Магний	0,03	14	-7,2	44,6	-0,02	11	0,03	4,7
Кислотность (pH)	0,001	8	0,07		-6E-05	7	-0,1	8,8
Минерализация	-4,8	444	-106	823	-0,1	76	-3	116
Фосфат	0,001	0,05	-0,15	0,4	3E-05	0,003	6E-06	0,01
Хлорид	0,001	10,9	-8	36,4	5E-04	1,13	0,05	0,7

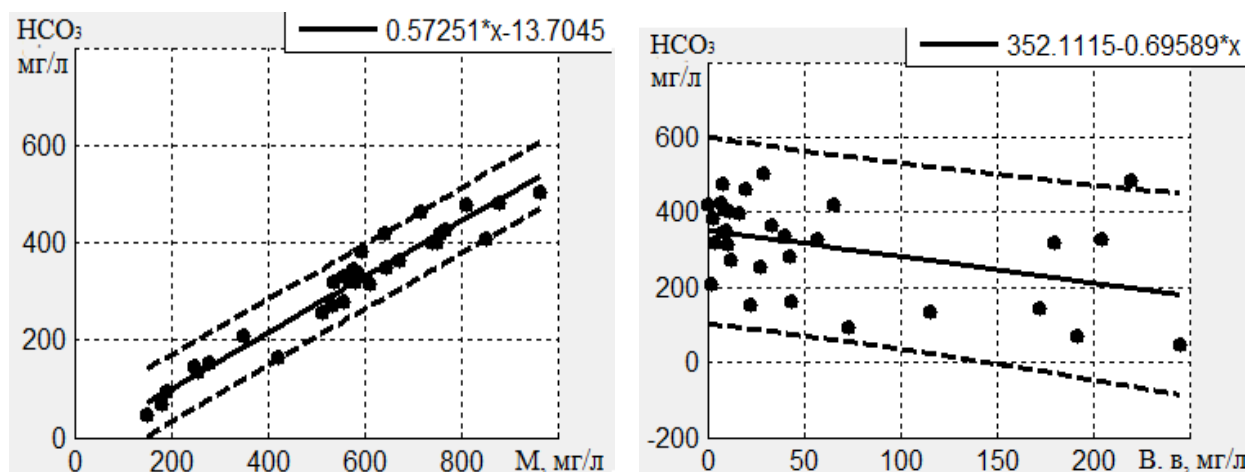


Рис. 4. Зависимость концентрации гидрокарбонатов от минерализации и взвешенных веществ в р. Ускат 1996 – 2000 гг.

Таблица 5

Многолетние НПСВ речных вод

	ПДК	Средняя Терсь		Ускат		Аба	
		средние	ГПСВ	средние	НПСВ	средние	НПСВ
Аммоний	0,5	0,15	0,31	1,39	2,78	1,99	3,98
Нитрат	40	1,31	0,03	4,9	0,12	10Ю34	0,26
Нитрит	0,08	0,03	0,41	0,13	1,64	0,27	3,4
Гидрокарботанты	240	33,72	0,14	309,72	1,29	302	1,26
Кальций	180	9,45	0,05	46,04	0,26	37,38	0,21
Магний	40	6,62	0,17	27,87	0,7	27,43	0,69
Сульфаты	100	5,39	0,05	80,97	0,81	76,69	0,77
Фосфаты	0,25	0,01	0,04	0,14	0,58	0,08	0,33
Хлориды	300	1,35	0,005	19,9	0,07	30,92	0,1
Натрий	120	1,91	0,02	68,1	0,57	48,9	0,41

Воды схожего происхождения часто имеют характерные особенности состава, к примеру, в шахтных водах наблюдаются высокие значения концентрации взвешенных веществ, минерализации. Зависимости концентраций ионов от взвешенных веществ и минерализации и ионов водорода (рН) позволяют выявить общие закономерности происхождения, для тех или иных ассоциаций. Так для гидрокарбонатов (р. Ускат, рис. 4) реализуются следующие тенденции: их рост в зависимости от минерализации и убывание в зависимости от взвешенных веществ.

При санитарно-гигиенической оценке вод нами используются нормализованные показатели, характеризующие долевой состав воды, по отношению в основном к предельно допустимым концентрациям ингредиентов [8], а также ассоциативные показатели, демонстрирующие коллективную загрязненность вод той или иной группой ингредиентов [1 – 3], табл. 5.

Данные таблицы 5 свидетельствуют о том, что воды Средней Терси по санитарно-гигиеническим показателям являются достаточно чистыми ($НПСВ_i < 1$). Воды р. Ускат и р. Аба загрязнены аммонийным и нитритным азотом, а также гидрокарбонатами ($НПСВ_i > 1$), ассоциативные показатели для них равны 1.98 и 2.88 соответственно.

Оценки перенасыщенности вод $CaCO_3$ осуществлялись с использованием системы уравнений:

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] * f_{H_2CO_3} &= P_{CO_2}(T, P) * K_{CO_2} \\ [H^+] f_{H^+} * [HCO_3^-] * f_{HCO_3^-} &= K_1 * [H_2CO_3] * f_{H_2CO_3} \\ [H^+] f_{H^+} * [CO_3^{2-}] * f_{CO_3^{2-}} &= K_2 * [HCO_3^-] * f_{HCO_3^-} \\ [Ca^{2+}] * f_{Ca^{2+}} * [CO_3^{2-}] * f_{CO_3^{2-}} &= L \\ 2 * [Ca^{2+}] + [H^+] - 2 * [CO_3^{2-}] - [HCO_3^-] &= \Sigma_{ан} - \Sigma_{кат} \end{aligned}$$

где $[H_2CO_3]$, $[Ca^{2+}]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H^+]$ – концентрации углекислоты, ионов кальция, гидрокарбонатов, карбонатов и водорода; f_i – коэффициенты активности ионов, определяемые из уравнения Дюбая-Хюккеля; K_1, K_2 – термодинамические константы первой и второй ступеней диссоциации; L – термодинамическое произведение активностей $CaCO_3$, $\Sigma_{ан}$ – сумма анионов без учета $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $\Sigma_{кат}$ – сумма катионов без учета $[Ca^{2+}]$, $[H^+]$.

При вычислении произведения растворимости $CaCO_3$ использовались вычисленные значения активности CO_3^{2-} , полученные из решения данной системы и экспериментальные значения активности Ca^{2+} . Для периодов открытого русла воды р. Средняя Терсь в основном содержат $CaCO_3$ в растворенном виде (ненасыщенный раствор). А воды р. Ускат в основном пересыщены по $CaCO_3$.

Общепринятой гидрохимической процедурой является классификация вод по содержанию в них основных ионов. Такая классификация с использованием формулы Курлова для формирования схемы повторяемости образцов различных типов вод при мониторинговых измерениях приведена на рис. 5 для р. Средняя Терсь. Поскольку при отборе проб и проведении химических анализов, концентрации различных ионов определяются с погрешностями около 10 %, то программа так же позволяет выделять группы ионов с примерно одинаковыми концентрациями и оценивать вклады отдельных экспериментально выделяемых образцов вод в формирование обобщенного модельного состава рассматриваемого объекта.

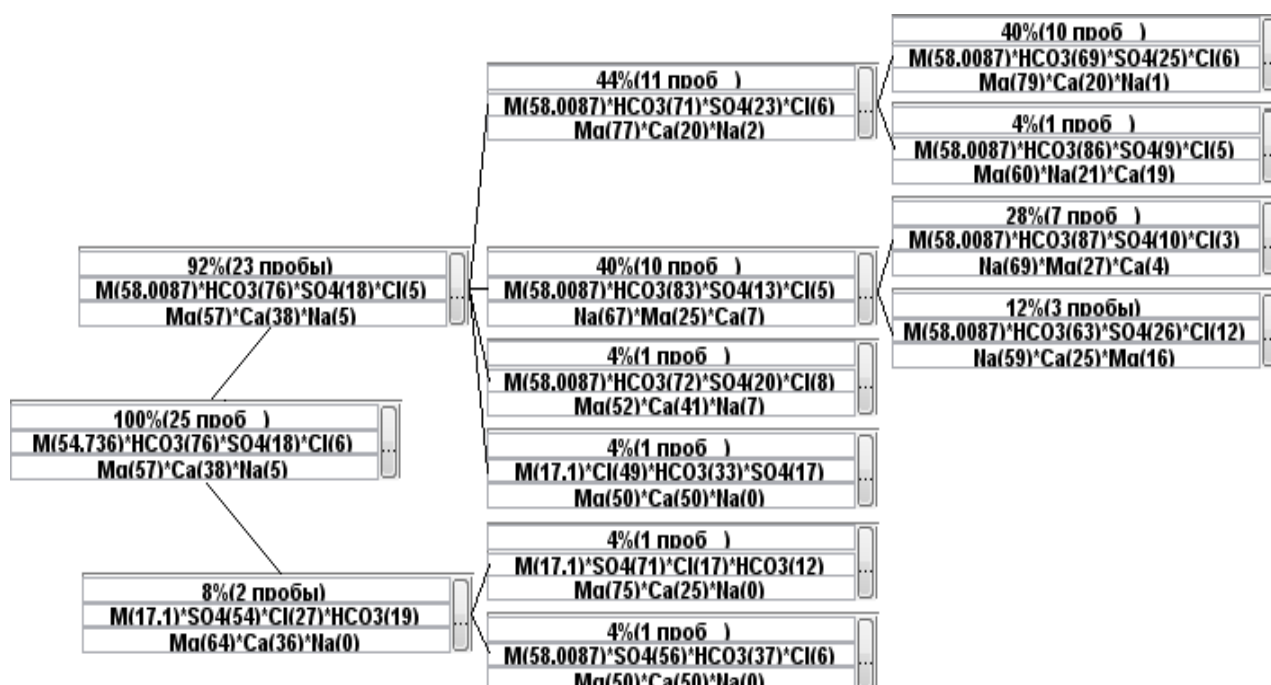


Рис. 5. Схема повторяемости для реки Средняя Терсь (половодье)

Данные рис. 6 свидетельствуют, что осредненный ионный состав вод р. Средняя Терсь в период половодья, характеризуемый как гидрокарбонат-магниево-натриевый, состоит из 40 % гидрокарбонат-сульфатных, магний-кальциевых, на 28 % из гидрокарбонат-сульфатных, натрий-магневых и на 12 % из гидрокарбонат-натриевых вод. Остальные типы вод встречаются в единичных пробах и в сумме составляют 20 %.

Создаваемый гидрохимически-ориентированный программный комплекс при обработке больших массивов экспериментальных гидролого-гидрохимических данных для различных техноприродных вод, позволяет выявлять модельные закономерности формирования ионного состава речных вод, что способствует выработке научно-обоснованных рекомендаций по совершенствованию существующих систем мониторинга.

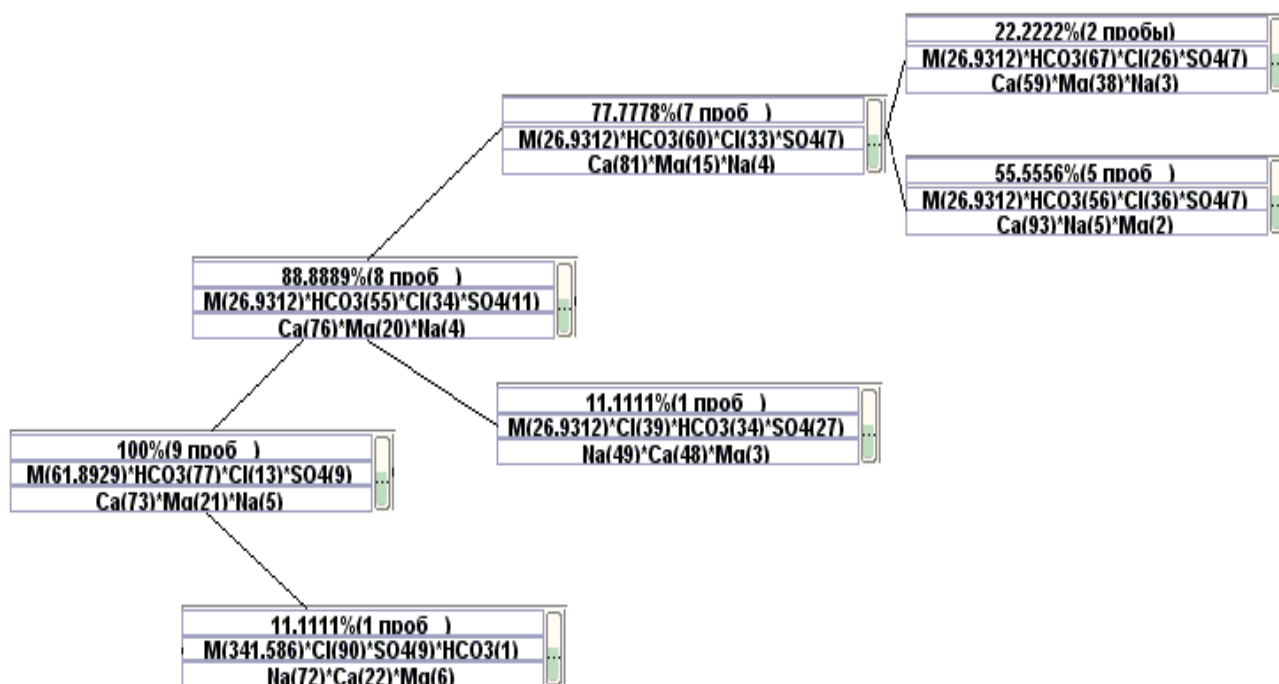


Рис. 6. Показатели повторяемости состава проб талых вод в районе расположения разреза Бунгурский Южный

Литература

1. Счастливцев, Е. Л. Проблемы современных оценок состояния поверхностных вод в угледобывающих районах и возможности совершенствования системы мониторинга техноприродных вод / Е. Л. Счастливцев, С. Г. Пушкин, Н. И. Юкина // Эколого-биологические проблемы Сибири и сопредельных территорий: материалы I Международной научно-практической конференции. – Нижневартовск: Изд-во Нижневарт. гуманит. ун-та, 2009.
2. Счастливцев, Е. Л. Гидроэкологические проблемы недропользования в Кузбассе / Е. Л. Счастливцев, С. Г. Пушкин, Н. И. Юкина // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: Горная книга, 2010. – № ОВ4. – 560 с.
3. Счастливцев, Е. Л. Перспективы мониторинга техноприродных вод Кузбасса / Е. Л. Счастливцев, Н. И. Юкина, С. Г. Пушкин // Материалы третьей всероссийской научной конференции с международным участием. – Барнаул: Изд-во АРТ. – 2010.
4. Счастливцев, Е. Л. Гидрологические, гидрохимические и гидрогеологические характеристики бассейна р. Бачат и района расположения ООО «Байат» / Е. Л. Счастливцев, С. Г. Пушкин // Труды Кузбасской комплексной экспедиции. Беловский, Яшкинский, Таштагольский районы Кемеровской области. – Кемерово: ИУУ СО РАН, 2004. – Т. 1.
5. Фондовые материалы Кемеровского филиала Института вычислительных технологий СО РАН.
6. Шварцев, С. Л. Гидрохимия зоны гипергенеза. 2-е изд., исправл. и доп. / С. Л. Шварцев. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

7. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод / Дж. Драйвер: пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
8. Нормативные документы (Приказ от 18.01.2010 Росрыболовства «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения»; ГН 2.1.5.1315 -03; Сан-Пин 2.1.5.980 – 00; ДСан-Пин 2.2.4-171-10; Сан-Пин 2.1.4.116-02.

Информация об авторах:

Счастливцев Евгений Леонидович – доктор технических наук, заведующий лабораторией Кемеровского филиала ИВТ СО РАН, т. 8-903-944-52-68, zavlab@icc.kemsc.ru.

Schastlivtsev Evgeniy Leonidovich – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory at Kemerovo branch of the Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS.

Пушкин Сергей Григорьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Кемеровского филиала ИВТ СО РАН, т. 8-913-074-99-18, pushkin@icc.kemsc.ru.

Pushkin Sergey Grigorievich – Candidate of Technical Sciences, senior researcher at Kemerovo branch of the Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS.

Воротилов Артём Андреевич – аспирант, инженер-исследователь Кемеровского филиала ИВТ СО РАН, т. 8-909-513-02-48, vorotilov_a@mail.ru

Vorotilov Artem Andreevich – post-graduate student, research engineer at Kemerovo branch of the Institute of Computational Technologies of the Siberian Branch of the RAS.