

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ПРИ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТАХ

При определении пространственной и временной изменчивости состава подземных вод важно иметь представление о характере исходной гидрохимической информации и возможности получения выборки проб. Обычно в пробах подземных вод устанавливается неполный перечень растворенных веществ, могут быть использованы различные методы с различными показателями точности, на всех этапах получения и хранения исходной информации возможны технические ошибки. Для территории Ленинградской области проведен анализ достоверности гидрогеохимических данных по материалам региональных гидрогеологических работ ОАО «ПКГЭ» и Государственного мониторинга состояния недр (ГМСН). Дана характеристика методов проверки достоверности аналитических определений проб по эквивалентному содержанию ионов и по соответствию вычисленного и экспериментального сухого остатка.

Ключевые слова: *качество подземных вод, анализ достоверности гидрогеохимических данных, Ленинградская область.*

In determining the spatial and temporal variability of composition groundwater, it is important to have an idea about the initial hydrochemical information and about the possibility of obtaining representative samples. Usually a partial list of solutes is determined in groundwater samples, different methods of determination can be used, having different accuracy values, there may be technical errors at all stages of receipt and storage of initial information. For the territory of Leningrad Region the reliability of hydrogeochemical data analyzed on materials of regional hydrogeological works of JSK «PCGE» and State monitoring of subsoil. The characteristic of methods validation of reliability of the samples is given according to equivalent contents of ions and the congruence between calculated and experimental dry residuum.

Keywords: *groundwater quality, analysis of reliability of the hydrogeochemical data, the Leningrad Region.*

Введение. Геологоразведочные работы по поиску и разведке подземных вод должны соответствовать Требованиям ГКЗ от 31.12.2010, в которых дан порядок оценки качества источников водоснабжения [12] и указана необходимость выполнения анализа проб в аккредитованных лабораториях. Однако в программу контроля качества подземных вод по СанПиН 2.1.4.1074–01 не включены некоторые главные ионы – гидрокарбонаты, кальций, магний, калий, что не позволяет определять химический состав по преобладающим компонентам и осуществлять контроль качества анализов воды. Кроме того, нет требований к выполнению определений неустойчивых соединений и показателей (рН, Eh, соединения азота и углерода, железо и пр.) непосредственно у водоисточника. На практике не всегда выполняются требования к условиям отбора, хранения и доставки проб [2, 3]. Поэтому массивы гидрохимической информации, сформированные по результатам работ или фондовым материалам, содержат разнородные ошибки. Встает вопрос о достоверности проб подземных вод.

При построении гидрогеологических карт должен быть определен химический состав вод по преобладающим компонентам. В зоне гипергенеза наиболее распространено семь ионов с высокими кларками и хорошей растворимостью: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- [8, 11]. В то же время по преобладающим компонентам встречаются следующие виды подземных вод: кремниевые, железистые, нитратные, фосфатные. Например, на территории Ленинградской области, по дан-

ным съемочных работ (Е.А. Шебеста и др., 2007; И.В. Басков, Н.В. Капустина и др., 2010; И.В. Баскова, Г.Ю. Воронюк и др., 2013), массовые доли нитратов и железа по отношению к минерализации могут превышать 10%, а суммарная доля второстепенных компонентов (нитраты, аммоний, железо общее, кремнекислоты, карбонаты) достигает 23%. Следует определить степень воздействия неучтенных компонентов и точности измерений на результаты гидрогеологических работ.

Необходимо различать сумму растворенных веществ в подземной воде непосредственно в пласте ($M_{\text{ист}}$), сумму растворенных веществ в пробе (M) и экспериментально определенную сумму растворенных веществ (M_3):

$$M_{\text{ист}} = \sum C_i + \sum C_j + \text{газы}, \quad M = M_{\text{ист}} - \Delta, \\ M_3 = \sum C_i, \quad M_3 < M < M_{\text{ист}}$$

где $\sum C_i$ – экспериментально определенные в лаборатории концентрации веществ, растворенных в пробе воды; $\sum C_j$ – концентрации не определяемых экспериментом веществ (некоторые микрокомпоненты, органические соединения и пр.), Δ – улетучившиеся газы (O_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 и др.) и вещества, выпавшие в осадок из пробы в ходе отбора, транспортировки и хранения (SiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ca_2CO_3 и др.).

Проверка достоверности определения химического состава и получаемых оценок качества подземных вод выполнена на основании контроля анализов по сухому остатку и эквивалентному

Допустимое превышение экспериментального сухого остатка над вычисленным при величине окисляемости менее 5 мгО/л [10]

Вычисленный CO ₂ , мг/л	Допустимое превышение CO ₂ над CO _в
До 100	30 мг/дм ³ (от 33,3 до 100% отн.)
100–500	50 мг/дм ³ (от 10 до 50% отн.)
500–5000	10% отн.
5000–10 000	10–5% отн.
Более 10 000	5% отн.

содержанию ионов [12] с учетом точности определения компонентов в лабораториях.

Проверка полноты анализа проб воды по сухому остатку (СО). Выполняется по разности E_{CO} между экспериментальным CO₂ и вычисленным CO_в:

$$E_{CO} = (CO_2 - CO_в) \times 100 / CO_в,$$

где CO₂ – измеренный в лаборатории сухой остаток, CO_в – сумма концентраций определенных в лаборатории компонентов минус половина гидрокарбонатов:

$$CO_в = M_3 - 0,5C_{HCO_3},$$

где 0,5C_{HCO₃} – половина концентрации гидрокарбонат-иона.

Влияние качества пробоподготовки, условий отбора, хранения и доставки проб на изменение состава проб подземных вод по отношению к составу подземных вод в пласте по имеющимся ретроспективным данным невозможно оценить количественно, что подтверждает необходимость выполнения полевых аналитических работ непосредственно у водоисточника [2]. Оценим достоверность определений растворенных веществ в пробах подземных вод.

По данным ГМСН, съемочных и поисково-оценочных работ, для подавляющего большинства проб пресных и солоноватых подземных вод на территории Ленинградской области характерны кислотнo-щелочные условия от 4 до 9 рН и ионная сила раствора от 0,001 до 0,1. При таких показателях основная форма углерода в растворе (более 80%) – гидрокарбонатный ион [4]. Тогда вычисленный сухой остаток получаем путем вычитания из суммы экспериментально определенных растворенных веществ половины гидрокарбонатов, так как при выпаривании другая половина улетучивается в виде углекислого газа. Проверку качества выполненного анализа по сухому остатку целесообразно проводить при условии определения преобладающих ионов.

В экспериментально найденный сухой остаток входят часть органических веществ, неотфильтрованные взвешенные вещества и кристаллизационная вода [10, 11], поэтому он должен быть больше вычисленного:

$$CO_в < CO_2.$$

Газы и органическое вещество определяются только в ходе специальных гидрогеологических работ. Обычно органическое вещество из-за сложности его определения не учитывается при расчетах минерализации воды, хотя в слабоминерализованных водах его содержание может быть значительным. Ленинградская область относится к территориям, богатым растворенным органическим веществом (РОВ). Среднее содержание органического углерода в грунтовых водах влажного климата 35 мг/л [10]. Главным компонентом РОВ являются фульвокислоты, которые содержат углерод 36–44, азот 3–4,5, водород 3–5 и кислород 45–50 мас.% [7]. Тогда ориентировочное содержание РОВ в грунтовых водах составит около 60 мг/л.

Величина перманганатной окисляемости характеризует общее содержание органических веществ в пробе и составляет около 40–50% от истинной окисляемости органических веществ [10].

Величине перманганатной окисляемости 5 мгО/л соответствует примерно 50 мг/л органических веществ. Так, при значении перманганатной окисляемости более 5 мгО/л проверка качества анализа по сухому остатку не совсем корректна. Помимо органических соединений, кислород расходуется на окисление неорганических восстановителей, преимущественно железа и иона аммония, но их содержание обычно значительно меньше содержания РОВ, в большинстве проб расчетное потребление кислорода на окисление данных соединений не превышает 1 мгО/л. Исключение могут составлять железистые и загрязненные подземные воды.

В базе данных ГМСН по Ленинградской области хранятся результаты анализов 1040 проб. Из них 356 проб с совместным определением семи главных ионов (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ и Cl⁻) и экспериментального сухого остатка. По разнице вычисленного и экспериментального сухого остатка получаем невязки до 270% (рис. 1) при допустимых от 10 до 100% (табл. 1) [10]. Рассмотрим возможные причины расхождений.

Большая часть проб характеризуется высокими значениями окисляемости, что подтверждает высокую роль органического вещества в составе подземных вод [4, 8]. Величина перманганатной окисляе-

Таблица 2

Доля содержаний некоторых компонентов состава подземных вод Ленинградской области по отношению к вычисленному сухому остатку, по данным ГМСН

Компонент	Максимальная концентрация, мг/л	Кол-во проб	Максимальная доля E _{CO} , %	Кол-во проб с E _{CO} более 1%
SiO ₂	27,9	178	21,3	153
NO ₃ ⁻	86,0	266	16,2	94
CO ₃ ²⁻	360,0	140	28,5	49
NH ₄ ⁺	21,4	255	5,5	28
Fe _{общ}	25,0	158	22,4	22
B	16,0	28	4,7	1
Zn	6,9	63	2,8	1
Mn	4,9	148	0,9	0
Ba	8,1	92	0,6	0
Sr	0,8	42	0,2	0
PO ₄	3,3	14	0,6	0

Примечания: жирным шрифтом выделены второстепенные компоненты состава подземных вод; E_{CO} – доля содержания компонента по отношению к вычисленному сухому остатку, %.

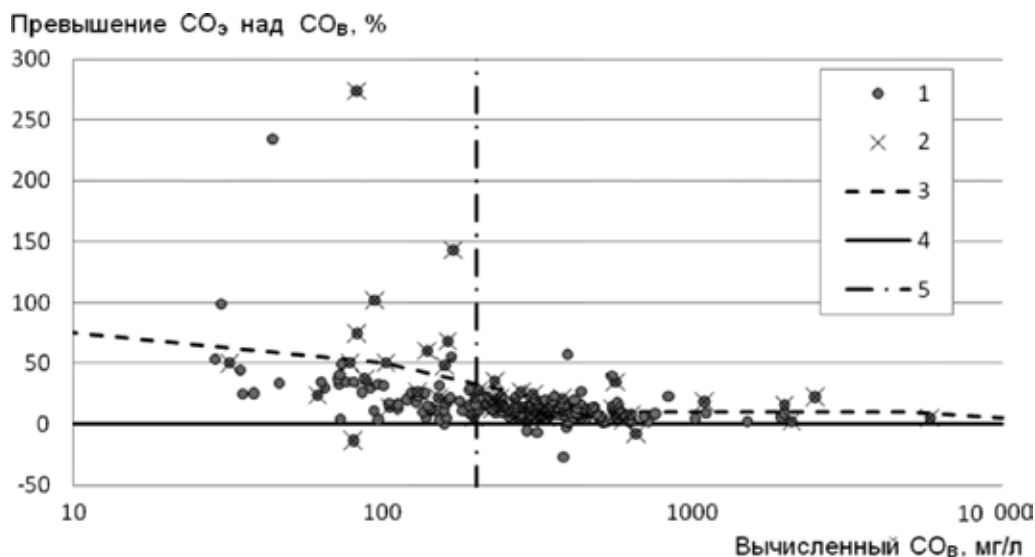


Рис. 1. Разность между CO_2 и CO_B по отношению к CO_B

1 – все пробы; 2 – пробы с величиной окисляемости более 5 мгО/л; 3 – граница допустимого превышения CO_2 над CO_B [12]; 4 – граница отрицательной разности CO_2 и CO_B ; 5 – линия с вычисленным сухим остатком 200 мг/л

мости более 5 мгО/л выявлена для 41 из 221 пробы с определением полного перечня ведущих ионов и экспериментального сухого остатка, по данным ГМСН. На рис. 1 видно, что значительное количество проб с величиной окисляемости более 5 мгО/л имеет явное превышение экспериментального сухого остатка над вычисленным.

В табл. 2 дана характеристика содержаний некоторых микрокомпонентов состава подземных вод Ленинградской области по отношению к вычисленному сухому остатку CO_B . По результатам анализа массива данных аналитических определений значимый вклад в общую минерализацию и сухой остаток могут вносить такие компоненты, как соединения кремния (SiO_2), нитраты (NO_3^-), аммонийный азот (NH_4^+), железо общее ($\text{Fe}_{\text{общ}}$), карбонаты (CO_3^{2-}). Назовем их второстепенными, по [11].

Пробы с одновременным определением пяти второстепенных компонентов подчеркивают снижение их доли с ростом минерализации (рис. 2).

В интервале 200–1000 мг/дм³ по сухому остатку наблюдается значительное количество проб с долей экспериментально определенных микрокомпонентов более 5%. Это может объясняться нитратным загрязнением. Доля нитратов в минерализации достигает 16%. Определенной зависимости содержания нитратов от минерализации не наблюдается, что объясняется преимущественно техногенной природой поступления нитратов в подземные воды. Максимальное значение концентраций нитратов в 266 пробах, по данным ГМСН, 86 мг/дм³, что выше ПДК (45 мг/дм³). Специалистами ОАО «ПКГЭ» отобраны пробы на Ижорском плато с концентрациями нитратов до 170 мг/дм³. В 23 пробах из 816, по данным региональных гидрогеологических работ, нитраты входят в название химического типа подземных вод. Высокие содержания нитратов свойственны грунтовым водам как четвертичных отложений, так и коренных пород. Массовая доля аммония

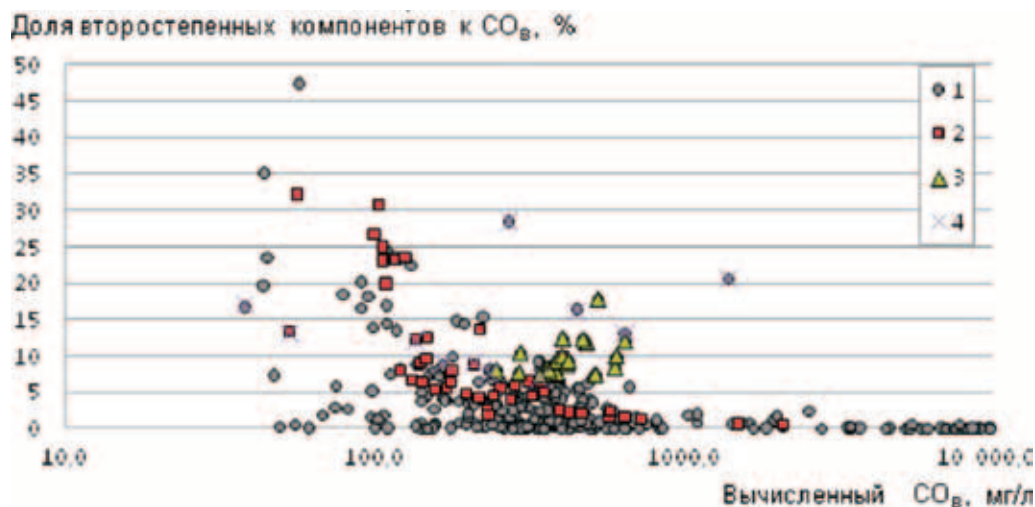


Рис. 2. Доля микрокомпонентов по отношению к CO_B

1 – все пробы; 2 – пробы с совместным определением пяти второстепенных компонентов; 3 – с содержанием нитратов более 20 мг/л; 4 – с отношением карбонатов к сухому остатку более 5%

в сухом остатке не превышает 5,5%, чаще она менее 0,5%. Аммоний — неустойчивый компонент, в окислительной обстановке вступает в реакции окисления с кислородом и переходит в нитраты. Присутствие аммония в пробах может косвенно указывать на восстановительную среду, а также на процессы техногенного загрязнения. Зачастую сроки доставки проб в лабораторию не выполняются, поэтому содержание соединений азота в пробах может значительно отличаться от него в подземных водах. Содержание в пробах двуокиси кремния не превышает 27,9 мг/дм³, относительная доля его в сухом остатке снижается с ростом минерализации. В водах с минерализацией более 200 мг/дм³ доля двуокиси кремния менее 10%. В 14% проб доля железа в сухом остатке больше 1% и может достигать 22%. Карбонаты достигают значений до 360 мг/л, что характерно для щелочных вод с водородным показателем более 8,5 рН. Щелочные воды не имеют широкого распространения в основных для водоснабжения водоносных гидрогеологических подразделений: количество проб с рН более 8,5 не превышает 8%. Тем не менее следует руководствоваться нормативными документами, и при значении водородного показателя проб более 8,3 рН определять содержание карбонатов. Доля остальных микрокомпонентов по отношению к сухому остатку не выше 2%. Единичные аномалии не превышают 5%. Отмечено аномальное содержание в подземных водах бора 16,0 и цинка 6,9 мг/дм³.

Признание недостоверности проб подземных вод на территории Ленинградской области по соотношению CO_3 и CO_2 с использованием предельных погрешностей из табл. 1 может привести к потере информации, связанной с недоучетом таких компонентов, как карбонаты, соединения кремния, нитраты, железо и ионы аммония. Необходимость определения этих компонентов общеизвестна, указана в методических рекомендациях [6], но не введена в практику санитарно-гигиенического контроля, поэтому практически значимая гидрохимическая информация в базах данных ГМСН и Роспотребнадзора весьма ограничена, что затрудняет прогнозирование качества подземных вод при оценке месторождений.

Недостоверными считаются пробы, в которых вычисленный сухой остаток больше экспериментального [10]. Часто не учитывается точность лабораторных исследований. Чтобы учесть возможное влияние погрешностей измерений компонентов состава подземных вод на результаты проверки достоверности проб по соотношению сухого и вычисленного сухого остатка, примем за **предельную погрешность измерений** (ППИ) сумму погрешностей, участвующих в расчетах компонентов. Для каждой пробы ППИ рассчитывается индивидуально с учетом методов определений компонентов. Рассчитана ППИ для проб подземных вод, отобранных с 2008 по 2013 г. на территории Ленинградской области. Анализы проводились по единой методике в лаборатории ЗАО «РАЦ МИА». Отметим, что с 1 января 2014 г. в качестве национальных стандартов Российской Федерации введены в действие международные стандарты методов определений некоторых компонентов состава питьевых и природных вод, в соответствии с которыми несколько изменены показатели точности определений. Так как пробы подземных вод отобраны до 2014 г., использованы показатели точности в соответствии с действовав-

шими на момент выполнения анализов нормативными документами (табл. 3).

На рис. 3 представлено соотношение CO_3 и CO_2 с учетом ППИ. Пробы в основном признаны достоверными с учетом точности измерений. Многие пробы с отрицательной разностью нельзя отнести к недостоверным. Превышение CO_3 над CO_2 с учетом точности измерений объясняется содержанием в пробах подземных вод органического вещества и кремнекислот. По итогам проверки с учетом точности измерений анализы лишь трех из 356 проб признаны недостоверными.

В связи с различием методик измерений, применяемых различными лабораториями, разработкой и введением в действие межгосударственных стандартов предлагается использовать индивидуальный расчет ППИ для каждой пробы при выполнении проверок достоверности анализов природных вод.

Определим, какое влияние оказывает неучет как некоторых микрокомпонентов, так и точности определений компонентов состава подземных вод при проверке достоверности проб по принципу электронейтральности раствора. Для сравнения используем невязку E_3 сумм катионов $\sum K (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+})$ и анионов $\sum A (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-)$ с допустимой погрешностью 5%, принятой в практике гидрогеологических работ [1, 9]:

$$E_3 = 100 \times (\sum A - \sum K) / (\sum A + \sum K).$$

Наиболее вероятные формы нахождения в растворе компонентов химического состава подземных вод представлены в табл. 4.

Выборка гидрохимических данных для проверки сформирована по материалам объектов региональных гидрогеологических работ, выполненных ОАО «ПКГЭ» на территории Ленинградской области с учетом отдельного определения главных ионов, в том числе калия (всего 816 проб). Из них только 452 пробы соответствуют принципу электронейтральности раствора по семи главным ионам с принятым допуском 5%. В [10] приведены более точные градации допустимой погрешности (табл. 5). В соответствии с данными градациями также около половины проб не прошли проверку. Следует ли признать их недостоверными?

Лабораторная точность определения массовых концентраций компонентов существенно влияет на вычисленное эквивалентное соотношение ионов. Предельная погрешность измерений при проверке по эквивалентному содержанию ионов складывается из погрешностей определений массовых содержаний отдельных компонентов. В разных лабораториях могут использоваться разные методы определения компонентов с собственными значениями показателей повторяемости и точности. В настоящее время в протоколах лабораторных анализов компонентов указывается погрешность измерений массовых содержаний компонентов состава природных вод, рассчитываемая по показателям точности, которые значительно больше показателей повторяемости (сходимости). Тогда как в действующие ГОСТ 23268–78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые», ГОСТ 4245–72 «Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов», ГОСТ 18826–73 «Вода питьевая. Методы определения содержаний нитратов» включены указания только на допустимые расхождения между повторными (параллельными) определениями, на показатели повторяемости.

Характеристика точности определений основных компонентов химического состава подземных вод

Компонент	Содержание, мг/л	Точность метода, %	Показатель повторяемости, %	Метод определения	Нормативный документ
Хлорид, Cl^-	Менее 10	0,25мг/л	0,25 мг/л	Титриметрия	ГОСТ 4245–72
	20–200	1 мг/л	1 мг/л		
	Более 200	1	1		
Гидрокарбонаты при рН менее 8,3, HCO_3^-	6,1–30,5	21	7	Титриметрия	ГОСТ 52963–2008 (ГОСТ 31957–2012*)
	30,5–61	12	3		
	61–610	8	1		
Сульфаты, SO_4^{2-}	2–5	28	10	Гравиметрический	ГОСТ Р 52964–2008 (ГОСТ 31940–2012*)
	5–25	20	8		
	25–50	11	3	Титриметрия	
	50–500	9	3		
Натрий, Na^+	0,1–1	20	10,5	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной аргонной плазмой	ГОСТ Р 51309–99 (ГОСТ 31870–2012*)
	1–50	15	8		
	50–500	10	5,5		
Кальций, Ca^{2+}	0,01–50	10	5,5		
Магний, Mg^{2+}	0,05–1	20	10,5		
	1–50	10	5,5		
Калий, K^+	0,1–500	15	8		
Железо общ., $\text{Fe}_{\text{общ}}$	0,05–0,5	25	12		
	0,5–5	15	8		
	5–50	10	5,5		
Силикаты, SiO_2	0,05–1	20	10,5		
	1–5	15	8		
Нитраты, NO_3^-	0,1–5	0,05 мг/л	0,05 мг/л	Фотометрический	ГОСТ 18826–73
	Более 5	0,25 мг/л	0,25 мг/л		
Ион аммония, NH_4^+		5	5	Фотометрический	ГОСТ 4192–82
CO_3	0–500	5 мг/л	5 мг/л	Гравиметрический	ГОСТ 18164–72
	Более 500	1%	1%		

* Введен в действие с 1 января 2014 г. (не использовался при составлении таблицы, так как пробы отобраны до 2014 г.). В некоторых случаях точность метода и показатель повторяемости указаны в мг/л в соответствии с нормативным документом.

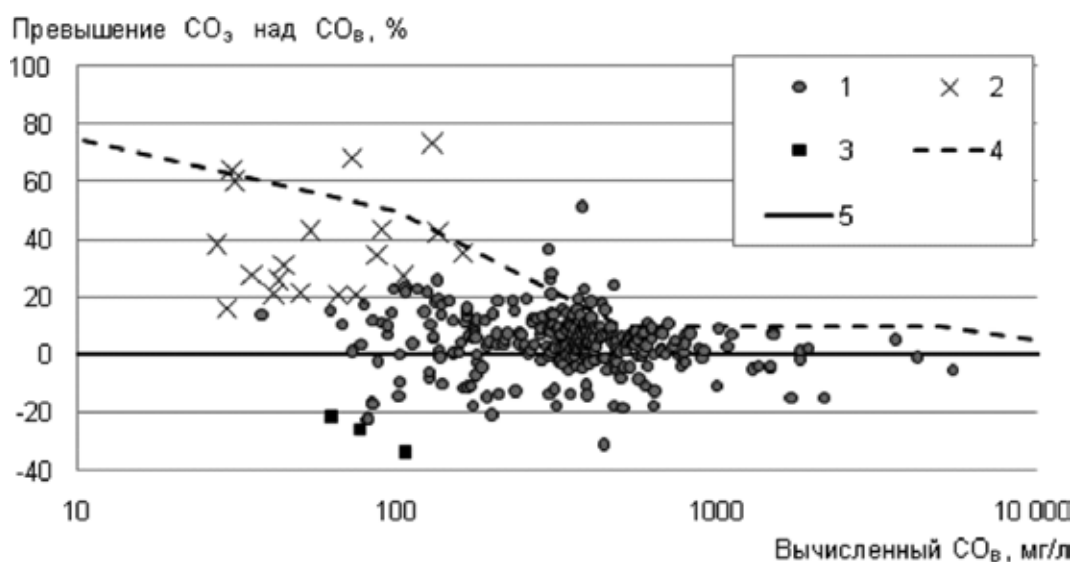


Рис. 3. Разность между CO_3 и CO_v по отношению к CO_v (по данным 317 проб, отобранных в 2008–2013 гг.)

1 – разность в пределах точности измерений; 2 – возможный недоучет компонентов (соединения кремния, органическое вещество и т. п.); 3 – недостоверные пробы; 4 – граница допустимого превышения CO_3 над CO_v [10]; 5 – граница отрицательной разности между CO_3 и CO_v

Вероятные растворенные формы некоторых компонентов состава подземных вод

Компонент	Преобладающая форма в растворе	Примечания	Ссылка, страница
SiO ₂	Более 90% недиссоциированной ортокремниевой кислоты H ₄ SiO ₄	pH до 8	[11], с. 215
CO ₃ ²⁻ Fe _{общ}	CO ₃ ²⁻ менее 15% Fe ²⁺ более 90%	pH до 9 Бескислородные бессульфидные воды с низкими содержаниями органических веществ	[4], с. 8 [4], с. 114
NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Кислородсодержащие воды, ОВП более 150 мВ Неустойчивая форма, при нарушении требований [3] переходит в нитратную форму	[5], с. 380
NH ₄ ⁺ В	NH ₄ ⁺ Недиссоциированные полиборные кислоты H ₃ BO ₃ более 90%	Глеевые воды, ОВП менее 150 мВ	[5], с. 380 [11], с. 222
Sr ²⁺ Ba ²⁺ F ⁻ Mn ²⁺ PO ₄ ³⁻	Sr ²⁺ более 90% Ba ²⁺ F ⁻ более 90% Mn ²⁺ более 80% PO ₄ ³⁻	pH менее 8,5 Аналог стронция При высоких содержаниях Mg – форма MgF ⁺	[5], с. 257 [5], с. 277 [5], с. 268

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал, pH – водородный показатель.

Таблица 5

**Допустимая погрешность контроля
по эквивалентному содержанию ионов [10]**

Минерализация воды, мг-экв/дм ³ анионов	Погрешность в отн. %
Более 15	2
5–15	2–5
3–5	5–10
Менее 3	Не установлена

Следовательно, допустимые погрешности контроля качества выполненных анализов по эквивалентному содержанию ионов [1, 9, 10] рассчитаны, исходя из погрешностей определений, вычисленных по показателю повторяемости (рис. 4).

Разные величины допустимых погрешностей связаны с использованием разных методов определений компонентов. В [10] указано, что для массовых определений натрия используется фотометрия пламени с показателем повторяемости около 7%, тогда как для арбитражных определений рекомендуется использовать гравиметрический метод с цинк-ураниловым реактивом с показателем повторяемости до 2%. Следовательно, допустимые погрешности по [10] рассчитаны для наиболее точных методов измерений, тогда как допустимые погрешности по [1, 9] – для наиболее распространенных в практике методов определений компонентов состава природных вод. При проверке баз гидрохимических данных по эквивалентному содержанию ионов допустимые погрешности [1, 9, 10] могут применяться ориентировочно, при их превышении в качестве контроля следует использовать предельную погрешность измерений, которая рассчитывается отдельно для каждой пробы по показателям повторяемости (сходимости) методов определений компонентов. Такая проверка зачастую невозможна ввиду отсутствия информации по лабораториям и методам определений компонентов в базах данных.

Предельные погрешности определений, рассчитанные по показателям точности методов по нормативным документам (табл. 3) и протоколам лабораторий, значительно превосходят допустимые погрешности контроля по эквивалентному содержанию ионов [1, 9, 10]. Абсолютные суммарные значения погрешностей достигают 12,64 мг-экв/дм³, относительные до 18%. С учетом ППИ количество достоверных проб увеличилось с 452 до 706, или с 55 до 86% исходной выборки. Строго говоря, контроль качества анализа по эквивалентному содержанию ионов лучше выполнять непосредственно в лаборатории [1], и в случае признания пробы недостоверной повторно определять концентрации ионов.

Влияние микрокомпонентов на эквивалентное соотношение ионов может быть значительным. В ходе полевых работ на территории Ленинградской области с 2008 по 2013 г. отобрано 395 проб подземных вод с определением содержания микрокомпонентов. Чтобы дать характеристику влияния неучтенных микрокомпонентов на суммы эквивалентов, выполним проверку в два этапа.

На первом этапе достоверными признаются пробы при соответствии погрешности контроля по эквивалентному содержанию семи главных ионов с учетом погрешности определений. В качестве допустимой принимаем предельную погрешность измерений, рассчитанную по показателям повторяемости методов определений. Затем проводится контроль с учетом определенного микрокомпонента, например нитратов. Тогда некоторые пробы, признанные достоверными по семи главным ионам, не соответствуют допустимой погрешности при контроле с учетом микрокомпонента. В то же время пробы, признанные недостоверными по эквивалентному содержанию семи главных ионов, соответствуют значениям допустимой погрешности с учетом микрокомпонента. Результаты оценки влияния микрокомпонентов на проверку достоверности проб по принципу эквивалентности раствора представлены в табл. 6. Наибольшее влияние на результаты контроля оказывают нитраты, без их учета достоверность около 10% проб определена неверно. Важно влияние фтора, иона аммония

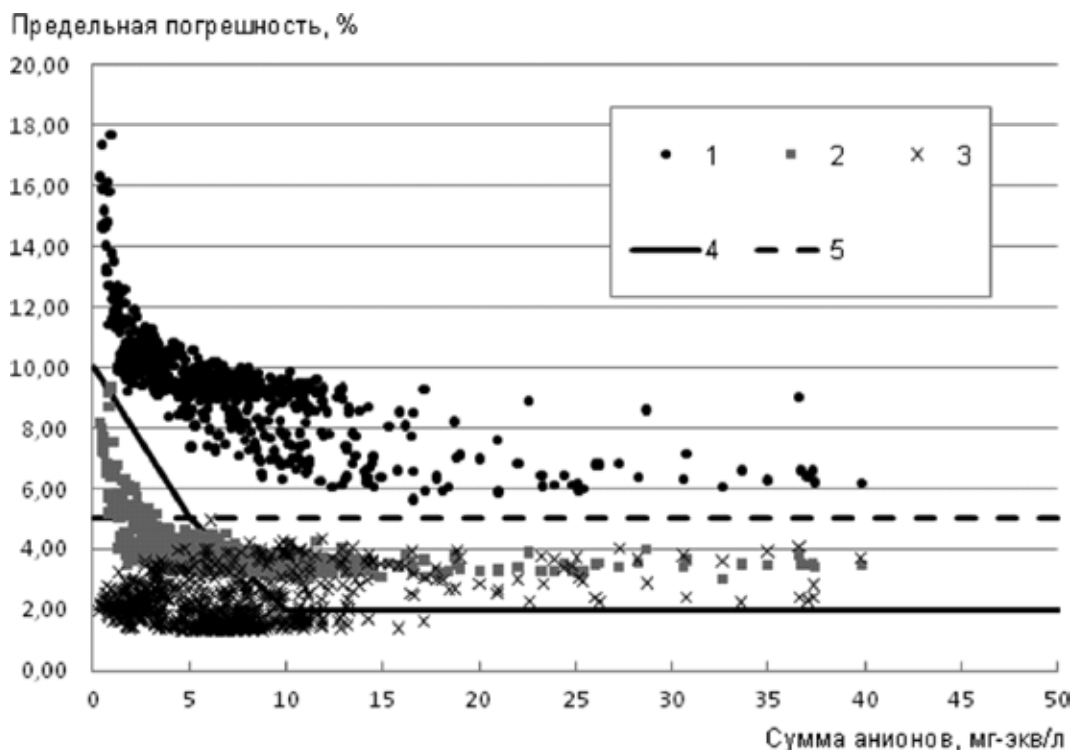


Рис. 4. Предельная погрешность измерений и допустимая погрешность по эквивалентному содержанию ионов

ППИ, рассчитанная по показателям 1 – точности, 2 – повторяемости (сходимости) (табл. 3) и 3 – повторяемости (ГОСТ 23268–78); предельная погрешность контроля 4 – по [10], 5 – по [1, 9]

и железа, без их учета достоверность более 1% проб определена неверно.

На втором этапе достоверными признаются пробы при соответствии погрешности контроля по эквивалентному содержанию 14 ионов предельной погрешности измерений. Включение в перечень проверяемых ионов 7 микрокомпонентов обусловлено наличием информации об их содержаниях в подземных водах. Далее проводится контроль без учета определенного микрокомпонента, чтобы показать, как это влияет на результаты проверки достоверности проб. Число несоответствий результатов контроля без учета микрокомпонента достигает 44 по нитратам, 13 по иону фтора, 7 по железу и 6 по иону аммония из 334 проб с совместным определением 14 компонентов состава подземных вод (табл. 6).

Расхождения между эквивалентными суммами ионов, определенных по 7 и 14 компонентам, достигают 2,8 мг-экв/л. При этом 41 проба, определенная как достоверная по семи главным компонентам, не входит в выборку достоверных по 14 компонентам. Достоверность 10 проб по «семерке» определена неверно, что выявлено при контроле по 14 компонентам. Таким образом, достоверность 15% проб (51 из 334) определена недостаточно корректно при контроле соответствия принципу электронейтральности раствора по 7 главным компонентам без учета второстепенных компонентов и микрокомпонентов химического состава подземных вод при допустимой погрешности сумм анионов и катионов.

Следовательно, проверка по эквивалентному содержанию ионов указывает не только на неточности инструментальных исследований, но и на пробы с неполным определением значимых ком-

понентов и форм их нахождения в растворе. При гидрогеохимических исследованиях на территории Ленинградской области рекомендуется выполнять определения содержаний азотных соединений, железа и фтора вместе с определением семи главных ионов.

Выводы. При анализе и прогнозе временной и пространственной изменчивости химического состава подземных вод следует учитывать допустимые погрешности измерений. С учетом допустимых погрешностей измерений, рассчитанных по нормативным показателям точности методов измерений, выполнение контроля качества анализов по сухому остатку позволяет выявить только технические грубые ошибки заполнения баз гидрохимических данных. Сопоставлять значения CO_v и CO_3 целесообразно непосредственно при выполнении анализа для выявления проб со значительным содержанием второстепенных компонентов.

При выполнении проверки баз гидрохимических данных по эквивалентному соотношению ионов допустимые погрешности [1, 9, 10] могут быть использованы ориентировочно. В качестве допустимых погрешностей рекомендуется принимать предельную погрешность измерений, рассчитанную как сумму показателей повторяемости (сходимости) методов, которые использовались при определении содержаний компонентов. Тогда недостоверность проб может быть признана только в первом приближении, так как показатели точности методов определений значительно ниже показателей повторяемости. Расчет допустимой погрешности по показателям точности практически нецелесообразен, так как позволяет определять только грубые ошибки заполнения баз данных.

Влияние микрокомпонентов на результаты проверки достоверности проб по эквивалентному содержанию ионов

Компонент	Кол-во определений	Макс. значение, мг/л	Кол-во проб с учетом микрокомпонента		Кол-во несоответствий	Процент от кол-ва проб
			ошибочно недостоверных	ошибочно достоверных		
Влияние неучета компонента на результат проверки по 7 главным ионам						
NO ₃ ⁻	394	170,0	36	5	41	10
Fe ²⁺	391	57,7	3	9	12	3
NH ₄ ⁺	392	16,3	1	3	4	1
NO ₂ ⁻	360	3,2	0	0	0	0
Mn ²⁺	379	32,4	0	0	0	0
F ⁻	382	17,7	8	6	14	4
Ba ²⁺	377	64,0	0	0	0	0
Sr ^{2+*}	20	9,0	1	0	1	
Влияние неучета компонента на результат проверки по 14 ионам						
NO ₃ ⁻	334	170,0	38	6	44	13
Fe ²⁺	334	57,7	3	4	7	2
NH ₄ ⁺	334	16,3	3	3	6	2
NO ₂ ⁻	334	3,2	0	0	0	0
Mn ²⁺	334	32,4	0	0	0	0
F ⁻	334	17,7	3	10	13	4
Ba ²⁺	334	64,0	0	0	0	0

* Недостаточное количество определений.

Контроль качества анализов по эквивалентному соотношению ионов следует выполнять оперативно в лабораториях и при его невыполнении повторно определять массовые содержания компонентов. Помимо семи главных компонентов, значимое влияние на эквивалентное соотношение ионов в подземных водах Ленинградской области могут оказывать нитраты, ион аммония, железо и фторид-ион.

При составлении программ исследований и рабочих программ контроля качества на территории Ленинградской области целесообразно определять полный перечень главных и второстепенных компонентов: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ (при pH более 8,3 также CO₃⁻), SO₄²⁻ и Cl⁻, SiO₂, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Fe_{общ}, F⁻, C_{орг} (органический углерод).

Для задач оценки и прогнозирования качества подземных вод рекомендуется определять при отборе проб, наряду с температурой, показатели окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных состояний.

При формировании баз гидрохимических данных следует указывать как лаборатории, так и используемые ими методы определений компонентов состава природных вод.

При составлении технических заданий на гидрогеологические работы предлагается, наряду с СанПиН 2.1.4.1074–01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения», использовать СанПиН 2.1.4.1116–02 «Вода, расфасованная в емкости», так как в нем нормированы макрокомпоненты химического состава подземных вод. Кроме того, определение категорий качества питьевой воды и ее физиологической полноценности – современная задача, решение которой способствует укреплению здоровья населения.

1. Антипов М.А., Безденежных Н.А., Голицын М.С. Система обеспечения качества анализа химического состава природных вод на современном этапе // Разведка и охрана недр. 2014. № 8. – С. 51–54.

2. Временные методические рекомендации по гидрогеохимическому опробованию и химико-аналитическим исследованиям подземных вод (применительно к СанПиН 2.1.4.1074–01). – М.: ГИДЭК, 2002. – 63 с.

3. ГОСТ 31861–2012. Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Стандартиформ, 2013. – 36 с.

4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.

5. Крайнов С.Р., Швец В.М. Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1992. – 463 с.

6. Методические рекомендации по геохимическому изучению загрязнения подземных вод. – М.: ВСЕГИНГЕО, 1991. – 106 с.

7. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.

8. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.

9. Петров Н.С., Потанов А.А. Общая гидрогеология: Практикум. – СПб.: Санкт-Петербургский горный ин-т, 1993. – 65 с.

10. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – Изд. 3-е, переработ. и доп. – М.: Недра, 1970. – 488 с.

11. Самарина В.С. Гидрогеохимия. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. – 360 с.

12. Требования к составу и правилам оформления представляемых на государственную экспертизу материалов по подсчету запасов питьевых, технических и минеральных подземных вод. Зарегистрировано в Минюсте РФ 25 марта 2011 г. № 20293.

1. Antipov M.A., Bezdenezhnykh N.A., Golitsyn M.S. Sistema obespecheniya kachestva analiza khimicheskogo sostava prirodnykh vod na sovremennom etape [Quality assurance system of chemical composition analysis of natural waters at

the present stage] // *Razvedka i okhrana neдр* [Exploration and protection of mineral resources]. 2014. N 8. – P. 51–54.

2. *Vremennye metodicheskie rekomendatsii po gidrogeokhimicheskomu opobovaniyu i khimikoanaliticheskim issledovaniyam podzemnykh vod (primenitel'no k SanPiN 2.1.4.1074–01)* [Interim guidelines for hydrogeochemical sampling and chemical-analytical study of groundwater (applicable to SanPin 2.1.4.1074–01)]. – M.: “GIDEK”, 2002. – 63 p.

3. *GOST 31861–2012. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob* [Water. General requirements for sampling]. – M.: Standartinform, 2013. – 36 p.

4. Kraynov S.R., Shvets V.M. *Geokhimiya podzemnykh vod khozyaystvenno-pityevogo naznacheniya* [Geochemistry of household and potable groundwater]. – M.: Nedra, 1987. – 237 p.

5. Kraynov S.R., Shvets V.M. *Gidrogeokhimiya* [Hydrogeochemistry]. – M.: Nedra, 1992. – 463 p.

6. *Metodicheskiye rekomendatsii po geokhimicheskomu izucheniyu zagryazneniya podzemnykh vod* [Guidelines for geochemical study of groundwater contamination]. – M.: VSEGINGEO, 1991. – 106 p.

7. Orlov D.S. *Khimiya pochv* [Soil chemistry]. – M.: Moscow Univ. Press, 1985. – 376 p.

8. Perelman A.I. *Geokhimiya* [Geochemistry]. – M.: Vysshaya shkola, 1989. – 528 p.

9. Petrov N.S., Potapov A.A. *Obshchaya gidrogeologiya: Praktikum* [General hydrogeology: Laboratory manual]. – SPb.: St. Petersburg Mining Inst., 1993. – 65 p.

10. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnykh vod* [Methods of natural water analysis]. – 3rd Ed., rev. and add. – M.: Nedra, 1970. – 488 p.

11. Samarina V.S. *Gidrogeokhimiya* [Hydrogeochemistry]. – L.: Leningr. Univ. Press, 1977. – 360 p.

12. *Trebovaniya k sostavu i pravilam oformleniya predstavlyayemykh na gosudarstvennyuyu ekspertizu materialov po podschetu zapasov pityevykh, tekhnicheskikh i mineralnykh podzemnykh vod. Zaregistrovano v Minyuste RF 25 marta 2011 g. N 20293*. [Requirements for composition and rules of formulation of materials for calculation of potable, industrial, and mineral groundwater reserves submitted to the state examination. Registered with the Ministry of Justice of the RF on March 25, 2011 N 20293].

Воронюк Григорий Юрьевич – аспирант, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106, Россия; начальник партии региональных гидрогеологических работ, ОАО «ПКГЭ». <grigory.voronuk@yandex.ru>

Voronyuk Grigorij Yur'evich – Ph.D. Student, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74, Sredny prospect, St. Petersburg, 199106, Russia.; Chief of Party of Regional Hydrogeological Studies, ОАО «ПКГЭ». <grigory.voronuk@yandex.ru>