ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО РАСЧЕТУ ВЫНОСА ОРГАНИЧЕСКИХ, БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ПЕСТИЦИДОВ И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ РЕЧНЫМ СТОКОМ



МОСКВА·МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТА — 1983

gost.e-ecolog.ru

Одобрено
Управлением наблюдений
и контроля загрязнения природной среды
Госкомгидромета

В $\frac{1903040000—272}{069(02)—83}$ Б.О.

© Гидрохимический институт, 1983 г.

Раздел I

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ВЫНОСА ОРГАНИЧЕСКИХ, БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ И ПЕСТИЦИДОВ РЕКАМИ

1. Общие положения

Органические и биогенные вещества имеют весьма важное значение в геохимии и экологии. В современный период быстро возрастает всестороннее значение пестицидов.

Сток растворенных веществ разделяется на сток органических и неорганических веществ. Последний подразделяется на сток главных ионов, микроэлементов и биогенных веществ. При нарушении естественного состояния рек и их бассейнов происходит одновременно сток органических и неорганических загрязняющих веществ, в том числе таких, которые при естественном формировании состава в водах практически отсутствуют, как, например, пестициды.

Изучение стока растворенных веществ проводится с целью получения его количественных характеристик, которые находят теоретическое и широкое практическое применение в прогнозировании качества воды водных объектов с целью его дальнейшего регулирования; при количественной оценке загрязняющих веществ, выносимых реками; в определении биологической продуктивности водоемов и водотоков; при составлении балансов химических веществ морей и речных бассейнов.

Поступление химических веществ в моря и внутренние водоемы происходит, главным образом, благодаря выносу их с речным стоком. Решение многих крупных научных и практических задач, в том числе по охране вод, невозможно без данных о стоке растворенных органических, биогенных веществ и пестицидов. Важное значение поэтому приобретают вопросы разработки методики расчета выноса реками указанных веществ. Однако до настоящего времени они остаются одними из наименее изученных в гидрохимии. Методика расчета выноса органических и биогенных веществ реками почти не разработана, для пестицидов такой методики нет вообще.

Все это предопределило постановку темы по методике расчета выноса с речным стоком органических, биогенных веществ и пестицидов. Основные положения программы работ составлены в Гидрохимическом институте. Главная цель исследований заключалась в разработке методики расчета выноса органических, биогенных веществ и пестицидов на основании подробных двухлетних наблюдений за этими веществами в замыкающих створах 12 рек СССР, расположенных в различных физико-географических условиях.

В работе принимали участие соисполнители по теме на следующих реках: ГХИ — Дон, Чир; Северное УГКС — Северная Двина; УГКС Латвийской ССР — руч. Венземите; Приволжское УГКС — Свияга; УГКС Молдавской ССР — Днестр; Красноярское УГКС— Есауловка; Иркутское УГКС — Куда; УГКС Украинской ССР — Кальмиус; УГКС Грузинской ССР — Кция-Храми; УГКС Азербайджанской ССР — Кура; САНИИ — Сырдарья.

Общее руководство работой осуществлял Гидрохимический институт.

Каждая из рек, выбранная для наблюдений, в целом расположена в однородных геоморфологических условиях и в одной географической зоне. В бассейнах рек развито интенсивное сельское и также лесное хозяйство.

Створ для наблюдений выбран, как правило, замыкающим и находится выше возможного влияния моря. Исключалось близкое расположение массивных источников загрязнения, так как створ по возможности должен быть створом практически полного смешения.

Отбор проб воды проводился точечным способом ежедекадно на анализ органических и биогенных веществ и ежемесячно на анализ пестицидов. Общее количество проб в сечении реки при каждой съемке отбиралось в зависимости от его площади [5] и составляло от одной до десяти. Точки для отбора проб воды распределялись равномерно по сечению реки. При глубине реки до 5 м отбор проб осуществлялся только из поверхностного горизонта, при глубине от 5 до 10 м — из поверхностного и придонного горизонтов, при глубине более 10 м, кроме того, из промежуточного среднего горизонта [8]. Учитывались изменения сечения реки по фазам водного режима.

Определение ХПК, $N_{NH_4^+}$, $N_{NO_2^-}$, $N_{NO_3^-}$, $P_{PO_4^{3-}}$ и пестицидов выполнялось согласно Руководству [9].

Методические рекомендации содержат основные положения по проведению наблюдений на замыкающих створах рек, обработке полученных материалов, расчету выноса и оценке погрешности выноса биогенных веществ — азота, нитритов, нитратов, фосфора, фосфатов, органических веществ по ХПК, а также пестицидов.

Рекомендации составлены в отделе прогнозирования химического состава поверхностных вод суши ГХИ доктором географических наук профессором М. Н. Тарасовым, кандидатом геолого-ми-

нералогических наук И. А. Крючковым (НИМИ), кандидатом сельскохозяйственных наук М. П. Смирновым и кандидатом химических наук А. С. Демченко.

2. Теоретическое и экспериментальное обоснование расчета выноса органических, биогенных веществ и пестицидов реками

В гидрохимии впервые начали и широко проводили расчет выноса реками главных ионов [1—3]. Одним из широко известных и используемых способов расчета выноса является определение его по формуле

$$R_и = \sum_{j=1}^{n} Q_j \bar{C}_j, \tag{2.1}$$

где $R_и$ — вынос ионов или их суммы за год, n — число расчетных периодов, Q_j — объем стока воды за j-й расчетный период, C_j — средняя арифметическая концентрация ионов или их суммы за j-й расчетный период.

Использование для расчета выноса вещества выражения (2.1) правомерно только при наличии довольно тесной связи между его концентрацией и расходом воды. Однако такая связь для биогенных, органических веществ и пестицидов еще плохо изучена и часто не выявляется. При загрязнении рек этими веществами нарушаются и без того указанные довольно слабые связи. В таком случае концентрация веществ в водах может рассматриваться как случайная величина. Следует поэтому находить не связи ее с отдельными факторами, а вероятность появления той или иной концентрации веществ и выбирать для расчета их выноса период времени, который статистически обеспечен наблюдениями. В конкретном створе реки результаты наблюдений можно считать равноточными при условии их проведения одними и теми же методами. Известно также, что в поверхностных водах большинство химических компонентов, в том числе и рассматриваемые, независимы. Все это позволяет применять для расчета выноса данных веществ методы математической статистики.

Отсутствие связи между концентрацией характеризуемых веществ и расходом воды, либо слабое ее проявление, позволяет использовать следующую формулу:

$$G = Q\bar{C}, \tag{2.2}$$

где G — вынос вещества за год, Q — объем стока воды за год, $\bar{C}$ — средняя арифметическая концентрация вещества за год.

Применение формулы (2.2.) для расчета выноса вещества может, однако, привести к ошибочным результатам, если определенная связь между расходом воды и его концентрацией в действительности имеет место [10]. Специально проведенные в ходе выполнения настоящей работы исследования на ряде рек позволили

установить, что в относительно редких случаях между расходом воды и концентрацией биогенных и органических веществ выявляется слабая зависимость — коэффициент корреляции не превышает 0,40—0,55. При этом, для одного и того же вещества в различных реках последний может иметь положительное и отрицательное значение.

Чтобы исключить возможные ошибки расчета выноса вещества и в тех случаях, когда расход воды и его концентрация являются зависимыми величинами, для расчета выноса вещества в течение года G в принципе можно использовать формулу

$$G = n(Q\overline{C} + r\sigma_Q \sigma_C), \tag{2.3}$$

где n — число расчетных периодов в году, Q — средний объем стока воды за расчетный период, $\overline{C}$ — средняя арифметическая концентрация вещества за тот же период, r — коэффициент корреляции между объемом стока веды и концентрацией вещества за расчетный период, σ_Q — среднее квадратическое отклонение объема стока воды за расчетный период, σ_C — среднее квадратическое отклонение концентрации вещества за тот же период.

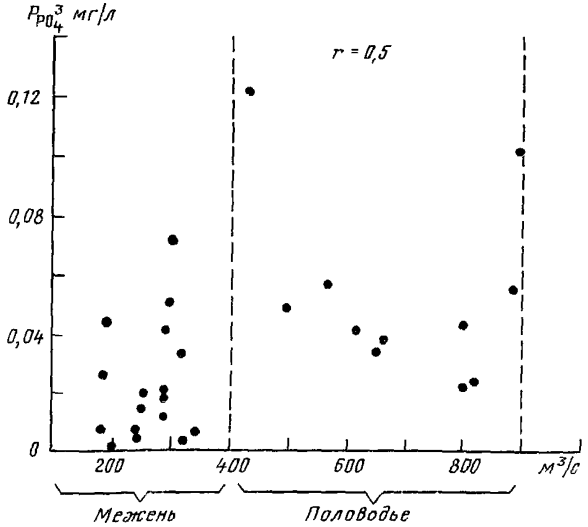


Рис. 2.1. Характер зависимости между концентрацией $P_{PO_4^{3-}}$ и расходом воды для одной из рек

Однако из-за недостаточной надежности определения коэффициента корреляции вследствие сравнительно небольшого числа гидрохимических съемок в году эту формулу использовать затруднительно. Поэтому в обычной практике значительно надежнее вначале вычислить вынос вещества отдельно для периодов половодья и межени по формуле (2.2), а затем, суммируя получен-

ные результаты, получить значение годового выноса. В этом случае ограничение на использование формулы (2.2) снимается, так как в пределах каждого выделенного периода связь между расходом воды и концентрацией вещества не установлена. Иллюстрацией сказанного может служить рис. 2.1, на котором для одной из исследованных рек связь между расходом воды и концентрацией вещества в течение года характеризуется коэффициентом корреляции 0,5, в то время как отдельно в половодье и межень эта связь отсутствует.

Следовательно, расчет выноса вещества с помощью формулы (2.2) раздельно для периодов половодья и межени достаточно надежен и в том случае, когда расход воды и его концентрация являются зависимыми величинами.

2.1. Оценка достоверности расчета выноса вещества

В общем случае при использовании формулы (2.2) относительная ошибка расчета выноса вещества должна составить по А. С. Чеботареву [11]:

$$S_G = \sqrt{S_Q^2 + S_к^2}, \tag{2.4}$$

где S_G — относительная ошибка расчета выноса вещества за расчетный период, S_Q — относительная ошибка определения водного стока*, $S_к$ — относительная ошибка расчета средней концентрации за рассматриваемый период.

Ошибка определения средней концентрации вещества складывается из следующих основных элементов. Это, во-первых, ошибка подсчета средней концентрации вещества в сечении реки, которая зависит от неравномерности распределения вещества по сечению реки и числа проанализированных проб. Вторым слагаемым общей ошибки концентрации вещества является ошибка, возникающая вследствие того, что средняя концентрация вещества в сечении реки, определенная по данным i-й гидрохимической съемки и распространенная на весь i-й расчетный период, недостаточно точно характеризует действительную среднюю концентрацию вещества за этот период. Эта ошибка зависит от изменчивости средней концентрации вещества в расчетном створе реки во времени и от числа гидрохимических съемок.

Преобразуя формулу У. Крамбайна и Ф. Грейбила [6] для оценки относительной ошибки, получаем

$$S_к = \sqrt{\frac{1}{n}\left(v_в^2 + \frac{v_C^2}{k}\right)}, \tag{2.5}$$

где $S_к$ — относительная ошибка средней концентрации вещества,

* Относительная ошибка определения водного стока в каждом конкретном случае зависит от условий, детальности наблюдений и представляется соответствующим УГКС.

n — число гидрохимических съемок за расчетный период, $\nu_в$ — относительная ошибка временного ряда средних концентраций вещества в сечении реки, ν_c — средняя относительная ошибка единичного определения концентрации веещства, k — число проб в сечении реки.

Являясь безразмерной величиной, $\nu_в$ характеризует изменение средней концентрации вещества сечения реки в течение расчетного периода

$$\nu_в = \frac{\sigma_в}{\overline{C}}, \tag{2.6}$$

где $\sigma_в$ — средняя квнадратическая ошибка временного ряда средних концентраций в сечении реки, $\overline{C}$ — средняя концентрация вещества за расчетный период.

Наиболее удобно $\sigma_в$ определять из формулы

$$\sigma_в = \sqrt{\frac{1}{n-1}\left(\Sigma \overline{C}_j^2 - \frac{(\Sigma C_j)^2}{n}\right)}, \tag{2.7}$$

где n — число гидрохимических съемок за расчетный период, C_j — средняя концентрация вещества в сечении реки по данным j-й гидрохимической съемки.

Средняя относительная ошибка единичного определения концентрации вещества характеризует среднее отклонение (в долях единицы или в процентах) данных одной пробы от реальной средней концентрации вещества в сечении реки. По [4] средняя относительная ошибка единичного определения вещества находится из формулы

$$\nu_C = \frac{\sqrt{\frac{1}{n}\Sigma \sigma_C^2}}{\overline{C}}, \tag{2.8}$$

где n — число гидрохимических съемок, σ_C — средняя квадратическая ошибка единичного определения концентрации вещества в сечении реки, $\overline{C}$ — средняя концентрация вещества за расчетный период.

Среднюю квадратическую ошибку единичного определения концентрации вещества в сечении реки σ_C находим аналогично формуле (2.7):

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{1}{k-1}\left(\Sigma C_i^2 - \frac{(\Sigma C_i)^2}{k}\right)}, \tag{2.9}$$

где k — число проб в сечении реки, C_i — концентрация вещества по данным i-го определения.

Средняя квадратическая ошибка единичного определения концентрации в сечении реки обусловлена, во-первых, неравномерно-

стью распределения вещества в сечении и, во-вторых, погрешностью анализа. В связи со сравнительно высокой точностью аналитических методов, достигнутой в последнее время, аналитическая погрешность не оказывает существенного влияния на формирование средней квадратической ошибки единичного определения концентрации. В основном ошибка единичного определения концентрации связана с неравномерностью распределения вещества в сечении реки.

В результате исследований, проведенных на ряде рек, установлено, что ошибка единичного определения концентрации биогенных веществ и пестицидов составляет в относительном выражении в среднем 50% (от 10 до 160%). Это значительно превышает погрешность анализа, не превышающую, например, для $N_{NO_3^-}$ 5%.

При относительной ошибке, связанной с неравномерностью распределения вещества в сечении реки, равной 50% и погрешности анализа 5% соответствующие ошибки в абсолютном выражении достигают 0,5 C_i и 0,05 C_i. Поэтому ошибка единичного определения концентрации в сечении реки составляет

$$\sigma_C = \sqrt{(0{,}5C_i)^2 + (0{,}05C_i)^2} = 0{,}502C_i,$$

или всего на 0,2% больше, чем без учета погрешности анализа.

Относительную ошибку расчета выноса получаем из формулы (2.4). Умножая вынос вещества G на относительную ошибку выноса S_G, получаем значение ошибки расчета выноса за рассматриваемый период в абсолютном выражении

$$\Delta G = \pm G S_G, \tag{2.10}$$

Абсолютная ошибка расчета выноса вещества за год $\Delta G_{год}$ представляет собой сумму абсолютных ошибок его выноса за периоды половодья $\Delta G_п$ и межени $\Delta G_м$:

$$\Delta G_{год} = \sqrt{\Delta G_п^2 + \Delta G_м^2}. \tag{2.11}$$

Относительная ошибка расчета выноса вещества за год рассчитывается по формуле

$$S_{G_{год}} = \frac{\Delta G_{год}}{G_{год}}, \tag{2.12}$$

где $\Delta G_{год}$ — абсолютная ошибка расчета выноса вещества за год, $G_{год}$ — вынос рекою вещества за год.

2.2. Определение частоты наблюдений для расчета выноса вещества с заданной точностью

Определение частоты наблюдений в сечении реки и во времени для получения значения выноса вещества с заданной точностью является обратной задачей. С этой целью предварительно опреде-

ляется допустимая относительная ошибка расчета средней концентрации вещества за рассматриваемый период

$$S_к = \sqrt{S_G^2 - S_Q^2}. \qquad (2.13)$$

Величины $\nu_в$ (относительная ошибка временного ряда средних концентраций) и $\nu_с$ (средняя относительная ошибка единичного

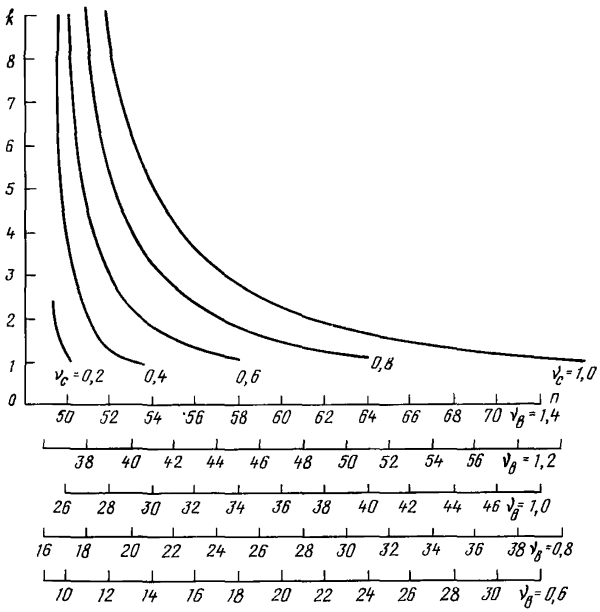


Рис. 2.2. Номограмма для определения числа проб в сечении реки k и числа гидрохимических съемок n при точности расчета средних концентраций 20%

определения концентрации) в формуле (2.5) являются по своей сути оценками изменчивости концентрации вещества во времени и пространстве. Исходя из требуемой точности расчета средней концентрации вещества и зная эти характеристики реки по проведенным ранее наблюдениям, можно, задаваясь числом проб воды в сечении реки k, определить необходимое число съемок n за расчетный период времени, и наоборот. Например, при точности расчета средней концентрации вещества 20% и значениях $\nu_в$ и $\nu_с$ соответственно 0,6 и 0,4, приняв далее количество проб в сечении реки равным 4, из формулы (2.5) определяем число съемок n для расчетного периода равное 10.

Для этой же цели удобнее пользоваться номограммами (рис. 2.2, 2.3, 2.4). Они построены для точности расчета средней концентрации вещества — 20, 30, 50%. По оси ординат отложено

количество проб в сечении реки k, а по оси абсцисс в разных масштабах соответствующие $v_в$ значения числа гидрохимических съемок n. Каждая кривая на номограмме соответствует определенному значению $v_с$.

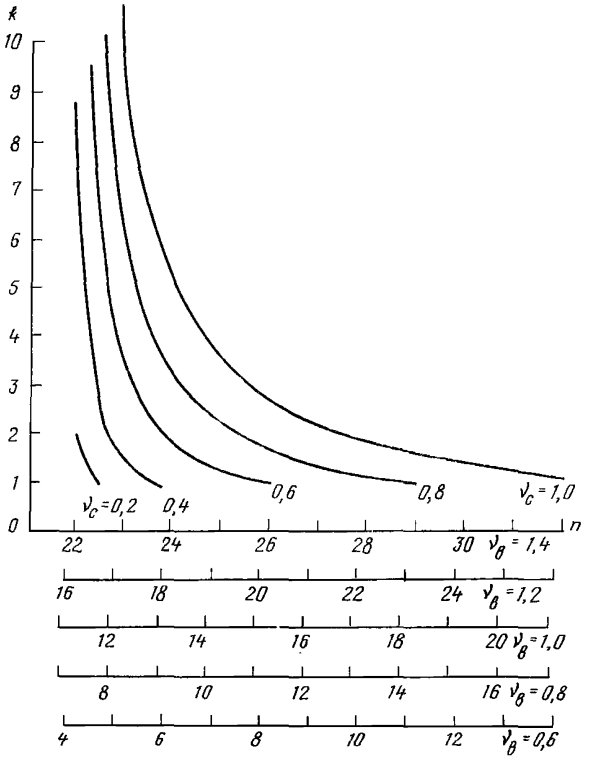


Рис. 2.3. Номограмма для определения числа проб в сечении реки k и числа гидрохимических съемок n при точности расчета средних концентраций 30%

Обратимся к данным приведенного выше примера. На номограмме (рис. 2.2) выбираем кривую, соответствующую $v_с=0{,}4$. Находим на этой кривой точку с ординатой $k=4$. Абсцисса этой точки, определенная по шкале $v_в=0{,}6$, указывает на число гидрохимических съемок n в расчетном периоде.

Применение этого сравнительно несложного способа определения частоты отбора проб воды возможно, если заранее известны показатели изменчивости концентрации вещества в реке — относительная ошибка временного ряда средних концентраций $v_в$ и средняя относительная ошибка единичного определения концентрации $v_с$. Значительно сложнее наметить необходимую частоту наблюдений на реке с неизвестными характеристиками изменчивости концентрации вещества в воде. Наиболее надежным явилось бы проведение наблюдений с такой полнотой, которая позволила в

течение года оценить изменчивость концентрации вещества с максимально возможной точностью (например, проведение трех съемок в месяц). Затем можно рационализировать наблюдения, уменьшив число проб в сечении и число съемок в году до необходимого минимума. Однако такой путь для сети нереален из-за больших затрат труда и средств при организации и проведении работ.

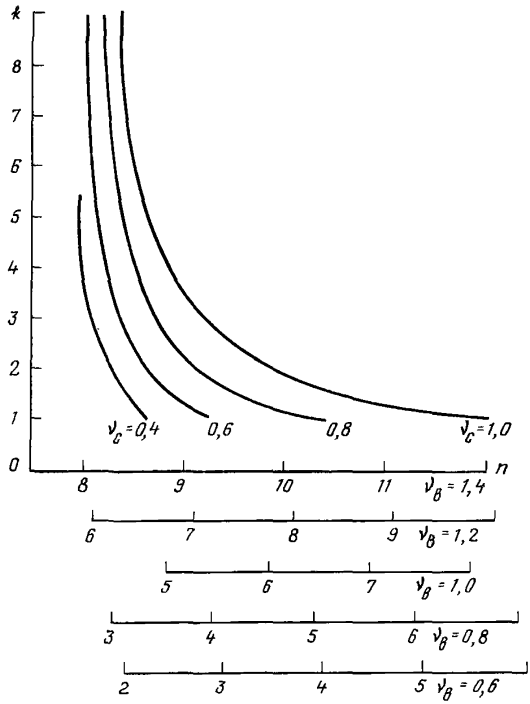


Рис. 2.4. Номограмма для определения числа проб в сечении реки k и числа гидрохимических съемок n при точности расчета средних концентраций 50%

Таким образом, возникает задача предварительной приближенной оценки изменчивости концентрации вещества в сечении реки и во времени, т. е. необходимо определить относительные ошибки $\nu_с$ и $\nu_в$ до проведения наблюдений. С этой целью была изучена изменчивость концентрации биогенных и органических веществ и пестицидов в воде ряда рек, расположенных в различных физико-географических условиях (табл. 2.1). Для биогенных и органических веществ выявлены следующие закономерности.

Таблица 2.1

Средняя относительная ошибка единичного определения концентрации (ν_c) и относительная ошибка временного ряда средних концентраций ($\nu_в$) для 12 изученных рек

Ингредиент	ν_c		$\nu_в$	
	предел колебаний	среднее	предел колебаний	среднее
ХПК	0,1—0,4	0,26	0,2—0,7	0,36
$N_{NH_4^+}$	0,2—0,6	0,38	0,5—1,3	0,87
$N_{NO_2^-}$	0,3—1,5	0,65	0,6—1,8	1,18
$N_{NO_3^-}$	0,1—0,6	0,30	0,2—1,3	0,83
$P_{PO_4^{3-}}$	0,1—1,0	0,40	0,5—1,5	1,15
α-ГХЦГ	0,4—1,5	0,92	0,2—1,4	0,92
γ-ГХЦГ	0,5—1,7	0,97	0,4—1,4	0,93

Примечание. Таблица составлена на основании обработки материалов по всем изученным рекам.

Изменчивость концентрации биогенных веществ во времени $\nu_в$ более высокая, чем в сечении реки ν_c. Для органических веществ (определенных по ХПК) эти значения практически одинаковы.

Наиболее высокие значения изменчивости $\nu_в$ и ν_c характерны для азота нитритов — соответственно 1,2 и 0,7.

Изменчивость во времени концентрации азота нитратов уступает изменчивости азота нитритов; в сечении реки $N_{NO_3^-}$ распределен равномернее по сравнению с другими формами азота. Для азота нитратов характерно сравнительно устойчивое соотношение относительных ошибок концентрации $\left(f = \frac{\nu_c}{\nu_в}\right)$, равное в среднем 0,40; для северных рек оно составляет 0,25; для южных рек в областях с интенсивным сельским хозяйством возрастает до 0,5—0,6.

Таким образом, для неизученной реки следует планировать такую частоту наблюдений, которая позволит с заданной точностью рассчитать вынос $N_{NO_3^-}$. В свою очередь она окажется достаточной для достоверного расчета выноса остальных форм азота, которые по изменчивости близки к азоту нитратов, за исключением $N_{NO_2^-}$. Однако последнее не имеет существенного значения, так как $N_{NO_2^-}$ содержится в водах в значительно меньших концентрациях. Нитраты наиболее устойчивы в водной среде и на их долю приходится подавляющая часть выноса реками азота.

Для неизученной реки при определении частоты наблюдений необходимо хотя бы приблизительно оценить изменчивость в течение года концентрации вещества, т. е. определить относитель-

ную ошибку временного ряда концентрации $v_в$. В этих целях могут быть использованы эмпирические соотношения между относительными ошибками концентрации f.

Как показали наблюдения, относительные ошибки единичного определения концентрации, вычисленные по данным соседних во времени съемок, независимы между собой. Поэтому ориентировочное представление об относительной средней ошибке единичного определения концентрации за год можно получить по данным двух—четырех съемок, выполненных с интервалом в несколько суток.

Изменчивость концентрации вещества в сечении $v_с$ можно определить довольно быстро; для этого достаточно провести одну гидрохимическую съемку. Если выполнить четыре съемки с интервалами в несколько суток, надежность результатов возрастет вдвое. Относительную ошибку временного ряда средних концентраций определяем из формулы

$$v_в = \frac{v_с}{f}, \tag{2.14}$$

где f — эмпирический коэффициент, равный 0,40.

Для северных рек (гумидные зоны) f снижается в среднем до 0,25, для южных рек (аридные зоны) возрастает до 0,5—0,6.

Впоследствии при накоплении материала частота наблюдений во времени и по створу реки будет оптимизирована. Таким образом, применение предложенной методики позволяет обойтись без первоначальных весьма детальных наблюдений.

По сравнению с биогенными органические вещества отличаются меньшей изменчивостью во времени. Относительные ошибки временного ряда средних концентраций ХПК колеблются в пределах 0,2—0,7, составляя в среднем 0,36. В связи с этим полнота наблюдений, предназначенная для достижения определенной точности расчета выноса биогенных веществ, обеспечивает достаточную точность расчета выноса также и органических веществ. Для вычисления органического вещества по ХПК следует последний умножить на коэффициент 0,75 [3].

По сравнению с биогенными веществами пестициды отличаются большей изменчивостью в сечении реки. Относительные ошибки единичного наблюдения концентрации $v_с$ для α-ГХЦГ колеблются в пределах 0,4—1,5, а для γ-ГХЦГ — 0,5—1,7; относительные ошибки временного ряда средних концентраций $v_в$ варьируют соответственно от 0,2 до 1,4 и от 0,4 до 1,4.

В связи с большей изменчивостью концентраций всех рассматриваемых ингредиентов, особенно во времени, при планировании частоты наблюдений на неизученных реках рекомендуется применять средние значения $v_с$ и $v_в$.

Для того чтобы установить, как меняются показатели изменчивости $v_с$ и $v_в$ во времени от одного календарного года к другому, было произведено сопоставление этих показателей за 1979 и 1980 гг. В результате анализа было установлено, что наибольшей

устойчивостью во времени характеризуется $\nu_в$ для $N_{NO_3^-}$. Средняя разница значений $\nu_в$ для $N_{NO_3^-}$ за 1979 и 1980 гг. составляет 11%. Наиболее резко меняется от года к году значение $\nu_в$ для $N_{NO_3^-}$ и ХПК — соответственно 20%. Разница в значениях $\nu_в$ для $N_{NH_4^+}$ и ХПК за эти годы составляет в среднем 13%.

Сравнение показателей $\nu_с$ и $\nu_в$ за различные периоды времени позволило сделать вывод, имеющий существенное практическое значение. Установлено, что соотношение $f=\nu_с/\nu_в$, определенное по данным наблюдений за 4—6 мес, является достаточно точной оценкой этого соотношения, рассчитанного для всего года в целом. Коэффициенты корреляции для годовых значений f и значений f за 4—6 месяцев колеблются от 0,8 до 0,95 ($N_{NO_3^-}$, $N_{NO_2^-}$, $P_{PO_4^{3-}}$, α-ГХЦГ, γ-ГХЦГ). В общем случае можно принять, что значения f за год и за период 4—6 мес равны.

Отсюда возникает возможность оперативной оптимизации сети наблюдений во времени и пространстве на реках, где такие исследования проводятся впервые. Например, если после нескольких месяцев наблюдений будет установлено, что f существенно отличается от f_0, определенного по данным четырех предварительных съемок, можно внести соответствующие коррективы в число проб в сечении реки или в число запланированных съемок в году. В результате будет обеспечена плотность наблюдений, достаточная для намеченной точности расчета выноса химических веществ.

3. Рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ и пестицидов на изученных реках

На основании изложенных выше теоретических предпосылок и результатов проведенных экспериментальных наблюдений ниже приведена краткая последовательность расчета выноса органических, биогенных веществ и пестицидов, а также методика оценки точности расчета. Методика отбора репрезентативных проб воды изложена в методических указаниях [8], а методика их анализа— в Руководстве [9].

3.1. Расчет выноса вещества и оценка его достоверности

Для органических и биогенных веществ в годовом цикле выделяются периоды половодья и межени. Вынос веществ рассчитывается раздельно для каждого периода. По данным каждой гидрохимической съемки определяется среднее арифметическое значение концентрации вещества $\overline{C}_j$ в сечении реки по формуле

$$\overline{C}_j=\frac{1}{k}\Sigma C_i, \qquad (3.1)$$

где k — число проб в сечении реки; C_i — концентрация вещества по данным i-й пробы.

Для каждого выделенного расчетного периода (половодье и межень) находится среднее арифметическое значение концентраций вещества по формуле

$$\overline{C} = \frac{1}{n} \Sigma \overline{C}_j, \tag{3.2}$$

где n — число гидрохимических съемок за расчетный период, $\overline{C}_j$ — средняя концентрация вещества в сечении реки по результатам j-й съемки.

По формуле (2.2) определяется вынос вещества для каждого из выделенных расчетных периодов.

За весь расчетный период вынос вещества рекой получают суммированием результатов подсчета выноса вещества за отдельные выделенные периоды.

При расчете выноса и ошибки выноса пестицидов, согласно проведенным ранее наблюдениям, в результате сравнительно малого числа съемок в году по сравнению с другими рассматриваемыми ингредиентами выделение отдельных периодов в году нецелесообразно; расчеты следует вести в целом за год.

Оценка достоверности расчета выноса вещества производится следующим образом. Рассчитывается средняя относительная ошибка единичного определения концентрации вещества в сечении реки ν_c (для каждой гидрохимической съемки по формуле (2.9) находится средняя квадратическая ошибка единичного определения концентрации вещества σ_c, средняя относительная ошибка единичного определения концентрации вещества рассчитывается по формуле (2.8)). Затем вычисляется относительная ошибка временного ряда средних концентраций $\nu_в$ (средняя квадратическая ошибка временного ряда средних концентраций $\sigma_в$ определяется из формулы (2.7), относительная ошибка временного ряда средних концентраций находится из формулы (2.6)). Далее вычисляется относительная ошибка средней концентрации вещества за расчетный период $S_к$ из формулы (2.5). Относительную ошибку расчета выноса вещества за рассматриваемый период получаем из формулы (2.4). После этого находится абсолютная ошибка расчета выноса вещества за расчетный период из формулы (2.10). Далее определяется абсолютная ошибка расчета выноса вещества за год путем суммирования абсолютных ошибок расчета выноса за выделенные периоды (2.11). И, наконец, находится относительная ошибка расчета выноса вещества за год из формулы (2.12).

3.2. Пример расчета выноса вещества $P_{PO_4^{3-}}$ *и оценки точности расчета*

Для створа реки с годовым объемом стока воды 14,0 км³ были проведены 30 гидрохимических съемок в течение календарного года. В году выделяются два расчетных периода: период половодья (11 гидрохимических съемок) и период межени (19 съемок). Данные гидрохимических съемок за период половодья приведены в

Таблица 3.1

Исходные данные и вспомогательные параметры для расчета выноса $P_{PO_4^{3-}}$ и определения точности расчета

Съемка	Дата	Наблюденные концентрации в различных точках сечения реки, мг/л							k	ΣC_i	ΣC_i^2	σ^2	$\overline{C}_j$	C_j^2
		1	2	3	4	5	6	7						
1	8 IV 1979	0,060	0,034	0,120	0,177	0,224	0,113	0,126	7	0,854	0,1300	0,00430	0,1220	0,0149
2	20 IV 1979	0,075	0,019	0,029	0,018	0,016	0,046	0,017	7	0,220	0,0098	0,00048	0,0314	0,0010
10	12 III 1980	0,049	0,027	0,054	0,055	0,068	0,062	0,070	7	0,385	0,0224	0,00021	0,0550	0,0030
11	25 III 1980	0,170	0,138	0,066	0,103	0,073	0,101	0,101	7	0,752	0,0886	0,00131	0,1074	0,0115

Таблица 4.1

Расчет относительной средней ошибки единичного определения концентрации $N_{NO_3^-}$ для одной из неизученных рек СССР

Съемка	Дата	Наблюденные концентрации $N_{NO_3^-}$ (мг/л) в пробах по сечению реки				k	ΣC_i	ΣC_i^2	σ^2	$\overline{C}_j$
		1	2	3	4					
1	1 I 1980	0,47	0,30	0,44	0,37	4	1,58	0,6414	0,0058	0,395
2	3 I 1980	0,15	0,32	0,43	0,29	4	1,19	0,3939	0,0133	0,298
3	5 I 1980	0,34	0,28	0,20	0,24	4	1,06	0,2916	0,0036	0,265
4	1 VII 1980	0,39	0,27	0,41	0,20	4	1,27	0,4331	0,0100	0,318
									$\Sigma = 0{,}0327$	$\Sigma = 1{,}276$

таблице 3.1. Для периода межени данные аналогичные и поэтому в таблице не приводятся.

Вынос $P_{PO_4^{3-}}$ определяется раздельно для каждого расчетного периода. Ниже приведен расчет выноса для периода половодья (объем стока воды за этот период $Q=8{,}9$ км^3, ошибка расчета водного стока $S_Q=7\%$).

Для каждой гидрохимической съемки среднее значение концентрации $\overline{C_i}$ в сечении реки определяется по формуле (3.1):

$$\overline{C_i}=\frac{0{,}060+0{,}034+\ldots+0{,}126}{7}=0{,}122 \text{ мг/л}.$$

Рассчитывается средняя концентрация $P_{PO_4^{3-}}$ для расчетного периода половодья (3.2):

$$\overline{C}=\frac{0{,}122+0{,}0314+\ldots+0{,}1074}{11}=0{,}0524 \text{ мг/л}=0{,}0524\cdot10^3 \text{ т/км}^3.$$

Вычисляется вынос за период половодья $P_{PO_4^{3-}}$ (2.2):

$$G_{\text{п}}=0{,}0524\cdot10^3\cdot8{,}9=0{,}4664\cdot10^3=466{,}4 \text{ т}.$$

Расчет выноса за период межени осуществляется аналогичным образом — 146,4 т.

Вынос $P_{PO_4^{3-}}$ за год составляет

$$G_{\text{год}}=466{,}4+146{,}4=612{,}8 \text{ т}.$$

Определение точности расчета выноса $P_{PO_4^{3-}}$ производится следующим образом. Рассчитывается средняя относительная ошибка единичного определения концентрации $P_{PO_4^{3-}}$ в сечении реки:

вычисляется сумма квадратов концентраций в пробах для каждой съемки в отдельности

$$\Sigma C_i^2=0{,}060^2+0{,}034^2+\ldots+0{,}126^2=0{,}13,$$

рассчитывается квадрат средней квадратической ошибки единичного определения концентрации для каждой съемки (2.9):

$$\sigma_c^2=\frac{1}{7-1}\left(0{,}13-\frac{0{,}854^2}{7}\right)=0{,}0043,$$

вычисляется средняя относительная ошибка единичного определения концентрации (2.8):

$$\nu_c=\frac{\sqrt{(0{,}0043+0{,}00048+\ldots+0{,}00131):11}}{0{,}0524^*}=0{,}633.$$

* 0,0524 — средняя концентрация $P_{PO_4^{3-}}$ (C) за расчетный период.

Далее определяется относительная ошибка временного ряда средних концентраций $\nu_в$:

рассчитывается средняя квадратическая ошибка временного ряда средних концентраций (2.7):

$$\sigma_в = \sqrt{\frac{1}{11-1}\left(0{,}0411 - \frac{0{,}5766^2}{11}\right)} = 0{,}033 \text{ мг/л},$$

вычисляется относительная ошибка временного ряда средних концентраций (2.6):

$$\nu_в = \frac{0{,}033}{0{,}0524} = 0{,}631.$$

Затем рассчитывается относительная ошибка определения концентрации вещества (2.5):

$$S_к = \sqrt{\frac{1}{11}\left(0{,}631^2 + \frac{0{,}633^2}{7}\right)} = 0{,}203 = 20{,}3\%,$$

Определяется относительная ошибка выноса вещества за период половодья (2.4):

$$S_G = \sqrt{0{,}203^2 + 0{,}07^2} = 0{,}215 = 21{,}5\%.$$

После этого определяется абсолютная ошибка выноса $\Delta G_п$ за период половодья (2.10):

$$\Delta G_п = 466{,}4 \cdot \frac{21{,}5}{100} = 100{,}3 \text{ т}.$$

Аналогично находится абсолютная ошибка выноса $P_{PO_4^{3-}}$ за период межени — 28,8 т.

Абсолютная ошибка расчета выноса $P_{PO_4^{3-}}$ за год составляет (2.11):

$$\Delta G_{год} = \sqrt{100{,}3^2 + 28{,}8^2} = 104{,}4 \text{ т}.$$

Относительная ошибка расчета выноса $P_{PO_4^{3-}}$ за год составляет (2.12):

$$S_{G_{год}} = \frac{104{,}4}{612{,}8} = 0{,}170 = 17{,}0\%.$$

4. Рекомендации по проведению наблюдений на неизученных реках

Вначале с учетом ошибки расчета водного стока определяется допустимая относительная ошибка средней концентрации вещества, исходя из формулы (2.13). Затем необходимо найти среднюю относительную ошибку единичного определения концентрации ве-

щества v_c (с интервалом в несколько суток выполняются четыре гидрохимические съемки с отбором от трех до десяти проб воды в каждой в зависимости от площади поперечного сечения реки [5], по данным каждой гидрохимической съемки находится из формулы (2.9) средняя квадратическая ошибка единичного определения концентрации вещества σ_c, средняя относительная ошибка единичного определения концентрации v_c, вычисляется по формуле (2.8)).

Затем находится относительная ошибка временного ряда средних концентраций $v_в$ из формулы (2.14). Значение коэффициента принимается в среднем равным 0,4, для северных рек (гумидные зоны) 0,25, для южных рек (аридные зоны) — 0,55.

Далее, исходя из полученных значений v_c и $v_в$, необходимой точности расчета средней концентрации и задаваясь конкретным числом проб в сечении реки k, с помощью формулы (2.5) либо по номограммам на рис. 2.2, 2.3, 2.4 определяется количество гидрохимических съемок n в году.

Планирование частоты наблюдений для расчета выноса пестицидов (α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ) производится аналогичным образом. Однако относительные ошибки определяются не по предварительным съемкам, а принимаются исходя из их средних величин (например, для γ-ГХЦГ $v_c = 1{,}0$, $v_в = 0{,}9$).

4.1. Пример определения частоты наблюдений для расчета выноса органических и биогенных веществ

Исходные данные. Река расположена в средней полосе европейской части СССР; по данным гидрологов ошибка расчета водного стока составляет 40%; требуемая точность расчета выноса вещества — 50%. Исходя из формулы (2.13) вычисляется допустимая относительная ошибка средней концентрации вещества

$$S_к = \sqrt{0{,}5^2 - 0{,}4^2} = 0{,}3 = 30\%.$$

Выполняются четыре гидрохимические съемки для определения концентрации $N_{NO_3^-}$. В сечении реки отбираются четыре пробы. Интервал времени между съемками двое суток. Результаты анализов приведены в таблице 4.1. Рекомендуемая для нитратов частота наблюдений предлагается и для остальных биогенных веществ, а также для органических веществ.

Для вычисления средней квадратической ошибки единичного определения концентрации $N_{NO_3^-}$ рассчитываются сумма концентраций вещества ΣC_i и сумма квадратов концентраций вещества ΣC_i^2 по данным каждой гидрохимической съемки. Например, для съемки № 1:

$$\Sigma C^*_{i(1)} = 0{,}47 + 0{,}30 + 0{,}44 + 0{,}37 = 1{,}58;$$

$$\Sigma C^2_{i(1)} = 0{,}47^2 + 0{,}30^2 + 0{,}44^2 + 0{,}37^2 = 0{,}6414.$$

* Индекс в скобках означает номер гидрохимической съемки.

Аналогично рассчитываются ΣC_i и ΣC_i^2 для второй, третьей и четвертой съемок.

Вычисляется квадрат средней квадратической ошибки единичного определения концентрации для каждой съемки (2.9):

$$\sigma^2_{(1)} = \frac{1}{3}\left(0{,}6414 - \frac{1{,}58^2}{4}\right) = 0{,}0058.$$

Определяется среднее значение концентрации по сечению для каждой съемки (3.1):

$$\overline{C}_{(1)} = \frac{1{,}58}{4} = 0{,}395,$$

а также среднее значение концентрации $\overline{C}$ в сечении по данным всех четырех съемок (3.2):

$$\overline{C} = \frac{0{,}395 + 0{,}298 + 0{,}235 + 0{,}318}{4} = 0{,}319.$$

Вычисляется средняя относительная ошибка единичного определения концентрации v_c по результатам четырех съемок (2.8):

$$v_c = \frac{\sqrt{\frac{1}{4}(0{,}058 + 0{,}0133 + 0{,}0036 + 0{,}01)}}{0{,}319} = 0{,}283,$$

Определяется предполагаемая относительная ошибка временного ряда средних концентраций (2.14):

$$v_в = 0{,}283 : 0{,}4 = 0{,}708,$$

для коэффициента f принято среднее значение, равное 0,4.

Имея характеристики v_c и $v_в$, можно найти частоту наблюдений для точности расчета средней концентрации вещества с помощью номограммы на рис. 2.3 (в сечении планируется, например, отбирать четыре пробы; на номограмме выбирается кривая, построенная для $v_c = 0{,}4$; на кривой находится точка с ординатой четыре; абсцисса этой точки на шкале $v_в = 0{,}8$ равна 7,55, с округлением до большего целого ряда значения число съемок в году принимается равным 8).

4.2. Пример определения частоты наблюдений для расчета выноса пестицидов (γ-ГХЦГ)

Требуемая точность расчета выноса 50%, относительная ошибка расчета водного стока 40%. Вычисляется допустимая относительная ошибка средней концентрации вещества (2.13):

$$S_к = \sqrt{0{,}5^2 - 0{,}4^2} = 0{,}3 = 30\%.$$

В качестве исходных данных при планировании наблюдений для последующего расчета выноса γ-ГХЦГ принимаются предполагаемые относительные ошибки $v_c = 1{,}0$ и $v_в = 0{,}9$ (табл. 2.1).

Так как на номограмме (рис. 2.3) отсутствует шкала $v_в = 0{,}9$,

то для повышения надежности расчета выбирается ближайшая большая по значению $\nu_в = 1{,}0$ шкала.

Число съемок в году определяется как абсцисса такой точки на кривой $\nu_c = 1{,}0$, у которой ордината равна числу проб в сечении реки. Например, если отбирать в сечении реки три пробы, то соответствующее число съемок в году по шкале $\nu_в = 1{,}0$, составит 14,6 съемки. Таким образом, принимается пятнадцать съемок в году при числе проб в сечении, равном трем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Методы расчета ионного стока. — Гидрохимические материалы, 1963, т. 35, с. 135—148.
2. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. — М.: Наука, 1964. — 144 с.
3. Алекин О. А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеоиздат, 1970. — 444 с.
4. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. — М.: Наука, 1964. — 576 с.
5. Временная инструкция по расчету выноса нефтепродуктов реками в моря, озера и водохранилища. — Новочеркасск, ГХИ, 1975. — 30 с.
6. Крамбайн У., Грейбил Ф. Статистические модели в геологии. — М.: Мир, 1969. — 397 с.
7. Лучшева А. А. Практическая гидрология. — Л.: Гидрометеоиздат, 1976. — 440 с.
8. Методические указания управлениям гидрометслужбы по организации и проведению наблюдений и контроля за загрязнением поверхностных вод суши в системе ОГСНК. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 59 с.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 540 с.
10. Цыцарин Г. В. Особенности и расчет стока соединений азота и фосфора с поверхностными водами. — Гидрохимические материалы, 1977, т. 70, с. 9—17.
11. Чеботарев А. С. Способ наименьших квадратов с основами теории вероятности. — М.: Геодезиздат, 1958. — 606 с.

Раздел II

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ВЫНОСА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ РЕКАМИ

В речных водах, если они не подвержены значительному загрязнению, микроэлементы обычно находятся в низких колеблющихся концентрациях порядка единиц, десятков и в некоторых случаях сотен мкг/л. Однако, вследствие своей биологической активности, и в таких концентрациях микроэлементы оказывают значительное влияние на процессы жизнедеятельности гидробионтов и являются одной из характеристик качества воды при ее использовании в различных целях. С этим связана необходимость исследования микроэлементов в речных водах для накопления сведений о их содержании в зависимости от физико-географических условий речных бассейнов. Одним из приемов оценки интенсивности процессов поступления и миграции микроэлементов в речных водах является изучение выноса микроэлементов речными водами.

Изучение выноса микроэлементов речным стоком имеет большое прикладное значение и необходимо для развития геохимии и

научных основ гидрохимии. Сведения о выносе микроэлементов реками в морские бассейны позволят получать научно обоснованные данные о масштабах миграции микроэлементов на суше и в морях, об интенсивности процессов химической денудации на водосборах рек и др. В последнее время большое внимание уделяется комплексному изучению и использованию природных богатств в шельфовой зоне морей. Это требует всестороннего изучения выноса реками химических веществ, в том числе и микроэлементов. Данные о речном стоке микроэлементов необходимы для различных отраслей народного хозяйства: при решении вопросов здравоохранения, рыборазведения, возделывания сельскохозяйственных культур, охраны природных вод от загрязнения и др.

Методические вопросы расчета выноса химических веществ и, в частности, микроэлементов в литературе освещены недостаточно [1—4, 6—13]. Причем, в основном рассматриваются вопросы о методике расчета выноса вообще растворенных веществ [1—4, 6, 7], а не конкретно микроэлементов, имеющих специфические особенности. В связи с этим возникла необходимость в разработке методических рекомендаций по расчету выноса микроэлементов речным стоком.

В зависимости от полноты исходного материала по содержанию и режиму микроэлементов в речной воде предлагаются следующие методы расчета выноса микроэлементов речным стоком: прямой, корреляционный и косвенные.

В настоящих рекомендациях изложены также способы расчета среднемноголетнего выноса микроэлементов отдельными реками и расчета суммарного выноса микроэлементов реками с территории СССР в морские бассейны. Методические рекомендации по расчету выноса микроэлементов речным стоком следует применять на сети ОГСНК при организации систематических наблюдений по специальной программе оценок выноса веществ речным стоком в морские бассейны. Они могут быть использованы и другими ведомствами при накоплении достаточно представительного материала по содержанию микроэлементов в замыкающих створах рек.

Методические рекомендации по расчету выноса микроэлементов речным стоком составлены в лаборатории процессов формирования химического состава природных вод в условиях антропогенного воздействия кандидатом химических наук Г. С. Коноваловым и кандидатом географических наук В. И. Кореневой.

1. Расчет стока микроэлементов прямым методом

Отбор проб при изучении стока микроэлементов рекомендуется проводить в замыкающих створах рек в основные гидрологические фазы. Для равнинных рек, например, такими фазами будут: 1) конец зимней межени; 2) подъем весеннего половодья; 3) пик половодья; 4) конец половодья; 5) летняя межень; 6) дождевой паводок в летне-осенний период; 7) начало зимней межени.

Если на реке наблюдаются другие характерные гидрологические фазы, пробы воды должны быть отобраны применительно к ним, но общее их количество должно быть не менее 6 проб в году. Отбор проб воды является важнейшей частью ее исследования, от которой зависит точность получаемых результатов. В настоящее время трудно найти речной бассейн, не подверженный в той или иной мере антропогенному воздействию. Однако целью расчета стока микроэлементов является оценка выноса химических веществ со всего речного бассейна по замыкающему створу. Поэтому при оценке выноса микроэлементов с речного бассейна необходимо замыкающий створ, где отбирают пробы воды, выбирать с таким условием, чтобы он не был в зоне непосредственного антропогенного влияния, особенно поступления сточных вод. Пункт отбора пробы должен быть расположен по возможности ближе к устью реки, но в районе, не подверженном влиянию нагона морской воды. Выбранный пункт должен обеспечиваться наблюдениями по расходу воды.

Прямой метод расчета выноса микроэлементов речным стоком рекомендуется применять при наличии результатов непосредственного определения содержания микроэлементов в речных водах, используя формулу для расчета ионного стока [1—3]:

$$R_m = W\overline{C}, \tag{1.1}$$

где W — объем водного стока за расчетный период, км^3; $\overline{C}$ — средняя концентрация химического элемента за расчетный период, мкг/л.

При этом сток микроэлементов R_m выражается в тоннах за расчетный период. Объем водного стока (км^3) следует рассчитывать по формуле [4]:

$$W = 8{,}64 \cdot 10^{-5}\overline{Q}T, \tag{1.2}$$

где $\overline{Q}$ — средний расход воды за расчетный период, м^3/с; T — время, сутки.

Установлено, что концентрация микроэлементов в воде рек изменяется во времени. Для некоторых рек прослеживается значимая корреляционная связь между концентрацией отдельных микроэлементов и расходами воды. Однако и при отсутствии такой связи пределы изменений и средние уровни концентраций микроэлементов заметно различаются в зависимости от наиболее контрастных гидрологических фаз — паводка и межени. В связи с этим расчет стока микроэлементов в году необходимо проводить отдельно в основные гидрологические периоды — меженные и паводковые. Сток микроэлементов за год получается суммированием стока за эти периоды.

Расчет стока прямым методом необходимо выполнять следующим образом. Выписать из справочных гидрологических материалов среднемесячные расходы воды по пункту гидрохимических наблюдений. При отсутствии сведений по расходу воды в пункте гидрохимических наблюдений следует взять расходы по близлежаще-

му пункту. Водный сток за год разделяют на характерные гидрологические фазы и объединяют в два периода: 1) меженный (летняя и зимняя межень); 2) период половодья и паводков (весеннее половодье, паводки в летне-осенний период и в период зимних оттепелей).

Критерием по выделению паводков считают увеличение примерно в два раза расхода воды, характерного для конца зимней межени. Устойчивое увеличение расходов, при которых отмечается снижение минерализации, принимают за начало половодья [3].

За начало летней межени принимают минимум расхода, после которого подъем воды превышает не более чем в два раза расход воды, обычный для конца зимней межени.

Выделение гидрологических фаз для рек с нарушенным гидрологическим режимом связано с значительными трудностями, так как они у таких рек не четко выражены. В этом случае рекомендуется выделять периоды низких и повышенных расходов.

Водный сток следует рассчитывать помесячно по формуле (1.2), затем суммировать его за периоды половодья (и паводков) и межени. Водный сток за год получают суммированием водного стока за два указанных периода. Далее необходимо рассчитать средние арифметические концентрации микроэлементов в период половодья и раздельно межени. Умножением средних арифметических концентраций на водный сток в периоды половодья и межени рассчитывают вынос микроэлементов в эти периоды (см. формулу 1.1). Суммированием этих величин получают вынос микроэлементов речным стоком за год.

Погрешность прямого метода расчета выноса микроэлементов не превышает 30%. Она зависит от погрешности определения микроэлементов, находящейся в пределах 20% [5], и измерения расхода воды, погрешность которой составляет 10%.

2. Расчет стока микроэлементов корреляционным методом

Корреляционный метод расчета выноса микроэлементов речным стоком основан на использовании зависимости величин концентраций от расходов воды $C=f(Q)$.

Математико-статистической обработкой результатов анализа установлено наличие для некоторых рек устойчивой корреляционной связи между концентрацией микроэлементов и расходами воды, которая описывается уравнениями регрессии (табл. 2.1). Эти уравнения могут быть использованы для расчета концентраций некоторых микроэлементов и расчета выноса микроэлементов (бора, марганца и ванадия) только для рек, указанных в табл. 2.1, при отсутствии результатов анализа воды на содержание микроэлементов. В данном случае для выполнения расчета выноса микроэлементов (бора, марганца, ванадия) речным стоком корреляционным методом необходимо иметь только значения расходов воды. Имея расходы воды за какой-то период, рассчитывают сред-

нюю концентрацию микроэлементов за этот период, подставляя значения расходов в уравнение. Таким образом рассчитать можно среднюю концентрацию за любой период времени — месяц, гидрологическую фазу, год. Расхождение между результатами определения и расчета содержания бора, марганца и ванадия в указанных реках находится в пределах 36% (табл. 2.1). Вынос микроэлементов за расчетный период получают умножением их средних концентраций на водный сток (см. формулу 1.1.).

Таблица 2.1

Зависимость между концентрацией микроэлементов и расходами воды

Река	Уравнение	Расхождения между результатами анализа и расчета, %
Днестр	$B=83-0{,}02Q$	26
Дон	$B=193-0{,}05Q$	12
Амударья	$B=100-0{,}03Q$	32
Камчатка	$B=103-0{,}04Q$	16
Западная Двина	$Mn=13+0{,}017Q$	32
Сырдарья	$V=1{,}3+0{,}006Q$	36

Например, имея суточные расходы воды, можно, если это необходимо, рассчитать сток микроэлементов за отдельные гидрологические фазы. Расчет необходимо выполнять следующим образом. Построить гидрограф по суточным расходам, затем водный сток разделить на весенний, летне-осенний и зимний периоды. Весенний период разделить на три фазы: начало подъема уровня воды, области пика и спада половодья, а летне-осенний на фазы паводков и межени.

При разделении гидрографа на гидрологические фазы руководствоваться теми же критериями, что и при расчете прямым методом. За начало зимней межени принять день установления ледостава. За каждый период рассчитать среднесуточный расход. Используя уравнение регрессии, рассчитать среднюю концентрацию микроэлементов по средним расходам воды в выделенные периоды. В период резкого изменения расходов (половодье, особенно пик) рекомендуется рассчитать среднюю концентрацию за каждые сутки. Затем найти средневзвешенную величину концентрации за половодье по формуле

$$\bar{C}=\frac{C_1Q_1+C_2Q_2+\ldots+C_nQ_n}{Q_1+Q_2+\ldots+Q_n}, \qquad (2.1)$$

где 1, 2, ..., n — порядковые номера суток, C и Q — средние значения концентраций элементов и расходов воды за сутки.

Сток микроэлементов за каждый период следует рассчитать по формуле 1.1.

Таким образом, корреляционный метод расчета выноса бора, марганца и ванадия речным стоком позволяет при отсутствии пря-

мого определения микроэлементов рассчитать по известным расходам воды вынос микроэлементов реками, указанными в табл. 2.1.

Расхождение между результатами годового стока микроэлементов, рассчитанного прямым и корреляционным методами, составляет от 4 до 43%.

3. Косвенные методы расчета стока микроэлементов

Косвенные методы расчета стока микроэлементов применяются при отсутствии сведений о концентрациях микроэлементов в воде рек, для которой необходимо получить хотя бы ориентировочные данные по стоку микроэлементов.

Расчет выполняется следующим образом.

Подбирается река-аналог, изученная в отношении содержания микроэлементов и их стока, бассейн которой расположен сравнительно в тех же физико-географических условиях и сходных условиях антропогенного влияния, что и неизученная река. Модули стока этих рек должны быть сопоставимы между собой. Предполагается, что эти реки близки по условиям формирования химического состава и уровни концентраций микроэлементов в их воде примерно одного порядка. Затем, экстраполируется сток микроэлементов реки-аналога на неизученную реку пропорционально водному стоку последней.

Расчетная формула

$$R_{и_2} = \frac{R_{и_1} W_2}{W_1}, \tag{3.1}$$

где $R_{и_1}$ — сток микроэлементов реки-аналога, т; W_1 и W_2 — объемы водного стока соответственно реки-аналога и неизученной реки, км^3.

Другим приемом косвенного расчета является экстраполяция показателя стока микроэлементов пропорционально площади водосбора.

Расчет стока микроэлементов $R_{и_2}$ проводится по формуле

$$R_{и_2} = P_{и_1} F_2, \tag{3.2}$$

где $P_{и_1}$ — показатель стока реки-аналога, т/км^2; F_2 — площадь водосбора неизученной реки, км^2.

Меньшие расхождения по сравнению с прямым методом получаются при расчете стока микроэлементов косвенным методом по значению водного стока.

4. Расчет среднемноголетнего стока микроэлементов

Расчет среднемноголетнего выноса микроэлементов речным стоком можно проводить несколькими способами.

Первый способ. Вынос микроэлементов речным стоком, рассчитанный за каждый год, следует суммировать, затем разделить на

количество лет, т. е. найти среднее арифметическое из значений выноса микроэлементов за ряд лет.

$$R_{m\,\text{ср. мног}} = \frac{R_{m_1} + R_{m_2} + \ldots + R_{m_n}}{n}, \qquad (4.1)$$

где R_{m_1}, R_{m_2}, R_{m_n} — сток микроэлементов за каждый год; n — количество лет.

Этот способ необходимо применять при достаточном обеспечении данными исследования.

Второй способ (менее точный). Рекомендуется применять при малом количестве данных за год. В этом случае сток за каждый год исследования не рассчитывается.

Необходимо рассчитать среднюю концентрацию микроэлементов за ряд лет, как средневзвешенную по водному стоку за каждый год по формуле такого же вида, как (2.1), где в данном случае C_1, C_2, ..., C_n — средние значения концентраций за каждый год; Q_1, Q_2, ..., Q_n — средние расходы воды за каждый год.

Среднемноголетний расход воды следует рассчитать как среднеарифметическое значение расходов за ряд лет.

Среднемноголетний годовой сток микроэлементов рассчитывают умножением среднемноголетних концентраций за год на среднемноголетний водный сток.

Третий способ. Рекомендуется применять для расчета выноса бора речным стоком, концентрация которого находится в тесной связи с расходами воды, с целью получения сведений о выносе бора реками в основные гидрологические фазы и более уточненных сведений о годовом стоке за ряд лет.

Расчет необходимо выполнять следующим образом. Рассчитать среднемесячные расходы воды за ряд лет наблюдений как среднеарифметические величины. По этим данным построить гидрограф. Выделить на гидрографе периоды половодья (и паводков) и межени. Рассчитать средние величины расходов воды за эти периоды и затем водный сток по формуле (1.2).

Концентрации микроэлементов за ряд лет рассчитать как среднеарифметические величины за периоды половодья (и паводков) и межени.

Рассчитать среднемноголетний вынос бора рекой за периоды половодья и межени (см. формулу 1.1). Среднемноголетний вынос бора речным стоком за год следует получить суммированием среднемноголетнего выноса бора за период межени и половодья.

5. Расчет стока микроэлементов с территории СССР в морские бассейны

Вынос микроэлементов, рассчитанный для отдельных речных бассейнов, позволяет рассчитать вынос микроэлементов реками с территории СССР в морские бассейны. При этом необходимо, что-

бы был изучен вынос микроэлементов крупными реками, водный сток которых составляет большую часть водного стока в морской бассейн (70—80%).

Расчет выполняется следующим образом. Делается допущение, что неизученные реки данного морского бассейна характеризуются такой же средней концентрацией микроэлементов, что и изученные.

Необходимо рассчитать суммарный водный сток и вынос микроэлементов всеми изученными реками морского бассейна. Затем по суммарному стоку рек рассчитать вынос микроэлементов в морской бассейн пропорционально общему водному стоку в море. При расчетах данные по водному стоку в моря можно брать из книги К. П. Воскресенского [14].

Точность расчета выноса микроэлементов можно оценить следующим образом [15—17]. Необходимо рассчитать ошибки расчета выноса микроэлементов за период половодья и межени S_{R_m} отдельно по формуле

$$S_{R_m} = \sqrt{(S_c')^2 + (S_w')^2}, \tag{5.1}$$

где S_c' — относительная ошибка расчета средней концентрации за рассматриваемый период, S_w' — относительная ошибка определения водного стока.

Относительная ошибка расчета средней концентрации за рассматриваемый период рассчитывается следующим образом.

1. Средняя арифметическая концентрация за расчетный период

$$C = \frac{C_1 + C_2 + \ldots + C_n}{n}.$$

2. Средняя квадратическая ошибка одного значения из ряда концентраций

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \Sigma (\overline{C} - C_j)^2}.$$

3. Относительная средняя квадратическая ошибка одного значения из ряда концентраций

$$S_c = \frac{\sigma}{\overline{C}} 100\%.$$

4. Относительная средняя квадратическая ошибка средней концентрации ряда концентраций

$$S_c' = \frac{S_c}{\sqrt{n}} 100\%.$$

Относительная ошибка определения водного стока не рассчитывается. По данным УГКС она не превышает ±10%.

После вычисления относительной ошибки расчета выноса микроэлементов S_{R_m} за период половодья и межени по формуле (5.1) рассчитываются абсолютные погрешности выноса микроэлементов за периоды половодья и межени

$$\Delta R_{m\,\text{пол}} = \frac{R_{m\,\text{пол}} S_{R_{m\,\text{пол}}}}{100}\,\%, \tag{5.2}$$

$$\Delta R_{m\,\text{меж}} = \frac{R_{m\,\text{меж}} S_{R_{m\,\text{меж}}}}{100}\,\%. \tag{5.3}$$

Абсолютную ошибку расчета выноса микроэлементов речным стоком за год вычисляют по формуле

$$\Delta R_{m\,\text{год}} = \sqrt{\Delta R_{m\,\text{пол}} + \Delta R_{m\,\text{меж}}}. \tag{5.4}$$

Относительную ошибку расчета выноса микроэлементов за год рассчитывают по формуле

$$S_{R_{m\,\text{год}}} = \frac{\Delta R_{m\,\text{год}}}{R_{m\,\text{год}}} 100\,\%. \tag{5.5}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. — М.: Наука, 1964. — 143 с.
2. Алекин О. А., Бражникова Л. В. Методы расчета ионного стока. — Гидрохимические материалы, 1963, т. 35, с. 135—148.
3. Венцель Е. С. Теория вероятностей. — М.: Наука, 1964. — 576 с.
4. Воскресенский К. П. Норма и изменчивость годового стока рек Советского Союза. — Л.: Гидрометеоиздат, 1962. — 145 с.
5. Давыдов Л. Н., Дмитриева А. А., Конкина Н. Г. Общая гидрология. — М.: Гидрометеоиздат, 1973. — 462 с.
6. Иванова А. А., Коновалов Г. С. Сток с территории СССР рассеянных и редких элементов (микроэлементов), находящихся в растворенном состоянии и в составе взвешенных веществ. — Гидрохимические материалы, 1968, т. 44, с. 63—82.
7. Коновалов Г. С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР. — ДАН СССР, 1959, т. 129, № 4, с. 912—915.
8. Коновалов Г. С., Иванова А. А. Речной сток микроэлементов с территории СССР в морские бассейны. — Океанология, 1970, т. 10, вып. 4, с. 628—635.
9. Коновалов Г. С., Коренева В. И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период. — Гидрохимические материалы, 1979, т. 75, с. 11—21.
10. Коновалов Г. С., Коренева В. И., Коренев А. П. Речной сток минеральных компонентов (главные ионы и микроэлементы) с территории СССР в бассейны Тихого океана. — В кн.: Тезисы докладов XIV Тихоокеанского научного конгресса. СССР. — Хабаровск, август, 1979, Комитет I, Науки о пресной воде. — М.: 1979, с. 79—80.
11. Крамбайн У., Грейбил Ф. Статистические модели в геологии. — М.: Мир, 1969. — 397 с.
12. Курдов А. Г. Расчеты стока рек и временных водотоков (вопросы теории и практики). — Воронеж, Изд-во Воронежского университета, 1979. — 200 с.

13. Погодаев Г. И., Погодаева Н. Н. Ионный сток бассейна Уссури и его связь со стоком воды. — Труды ДВНИГМИ, 1979, вып. 81, с. 64—68.

14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 540 с.

15. Симов А. Г., Репетин Л. Н. Расчет некоторых характеристик гидрологического и гидрохимического режима устьевых объектов по натурным данным. — Труды ГОИН, 1978, вып. 142, с. 100—105.

16. Цыцарин Г. В., Шмидеберг Н. А. Гидрохимический практикум. — М.: Изд-во МГУ, 1972. — 127 с.

17. Чеботарев А. А. Способ наименьших квадратов с основами теории вероятности. — М.: Геодезиздат, 1958. — 606 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел I

Методика расчета выноса органических, биогенных веществ и пестицидов реками 3
1. Общие положения 3
2. Теоретическое и экспериментальное обоснование расчета выноса органических, биогенных веществ и пестицидов реками 5
2.1. Оценка достоверности расчета выноса вещества 7
2.2. Определение частоты наблюдений для расчета выноса вещества с заданной точностью 9
3. Рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ и пестицидов на изученных реках 15
3.1. Расчет выноса вещества и оценка его достоверности 15
3.2. Пример расчета выноса вещества $P_{PO_4^{3-}}$ и оценка точности расчета 16
4. Рекомендации по проведению наблюдений на неизученных реках . . 19
4.1. Пример определения частоты наблюдений для расчета выноса органических и биогенных веществ 20
4.2. Пример определения частоты наблюдений для расчета выноса пестицидов (γ-ГХЦГ) 21

Раздел II

Методика расчета выноса микроэлементов реками 22
1. Расчет стока микроэлементов прямым методом 23
2. Расчет стока микроэлементов корреляционным методом 25
3. Косвенные методы расчета стока микроэлементов 27
4. Расчет среднемноголетнего стока микроэлементов 27
5. Расчет стока микроэлементов с территории СССР в морские бассейны 28

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Редактор *Н. Г. Черникова*
Техн. редактор *Н. А. Низяева*
Корректоры *Р. А. Агафонова, Л. Б. Афанасьева*

Сдано в набор 3.09.1982 г. Подписано к печати 31.01.83 г. Т-00722 Формат 60×90¹/₁₆
Бумага картогр. Лит. гарн. Печать офсетная Печ. л. 2,0 Уч.-изд. л. 2,15 Тираж 650
Индекс М-М-165 Зак. 960 Цена 10 коп.
Московское отделение Гидрометеоиздата
Москва 107061, Буженинновская, 42/1

gost.e-ecolog.ru

Фабрика офсетной печати ВНИИГМИ-МЦД
г. Обнинск