

spite of the closeness of crystallochemical properties of Li and Mg^{2+} , Fe^{2+} , which form the ultramafites Fe—Mg silicates, the Li reveals a feeble dispersion in them and has a tendency to accumulate in the final products of the ultramafic magma crystallization i. e. in the pyroxenites and chromite ores.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абовян С. Б. Мафит-ультрамафитовые интрузивные комплексы офиолитовых поясов Армянской ССР. Ереван: Изд. АН АрмССР, 1981, 308 с.
2. Абовян С. Б. Габбро-перидотитовая формация офиолитовой серии Малого Кавказа.—Изв. АН АрмССР, Науки о Земле, т. XLII, № 2, 1989, с. 9—20.
3. Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М.: Изд. ИЛ, 1952, с. 9—16.
4. Борисенко Л. Ф. Редкие и малые элементы в гипербазитах Урала. М.: Наука, 1956, 224 с.
5. Виноградов А. И. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.—Геохимия, № 7, 1962, с. 555—571.
6. Лодочников В. Н. Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие и петрологические вопросы с ними связанные.—Тр. ЦНИГРИ, вып. 38, ОНТИНКТП-СССР, 1936, 817 с.
7. Солодов Н. А., Балашев Л. С., Кременецкий А. Л. Геохимия лития, рубидия и цезия. М.: Наука, 1980, 333 с.
8. Штейнберг Д. С., Чащухин И. С. Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977, 312 с.
9. Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. Bull. Geol. Soc. America, v. 72, № 2, 1961, p. 175—191.

Известия АН Армении. Науки о Земле, 1992, XLV, № 3, 41—52.

УДК:550.34 06:550.84

В. А. ИГУМНОВ, З. Г. СТЕПАНЯН

О ПОГРЕШНОСТЯХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМНЫХ НАБЛЮДЕНИЙ

В статье рассматриваются различные погрешности пробоотбора, анализа и интерпретации результатов при длительных геохимических наблюдениях, связанных с поисками геохимических предвестников землетрясений.

Поиск геохимических предвестников землетрясений связан с длительными режимными наблюдениями. Начальной стадией метрологических исследований подобных работ является оценка суммарных погрешностей и подбор оптимальных условий.

Длительные режимные наблюдения сопряжены с различными погрешностями, которые, условно, можно разделить на две большие группы: 1) погрешности, связанные с получением результатов; 2) погрешности, связанные с интерпретацией этих результатов.

Первая группа погрешностей возникает при: а) выборе объектов наблюдений; б) пробоотборе, включая и автоматизированные варианты; в) хранении проб; г) анализе проб, включая и автоматизированные варианты. С помощью различного рода контрольных операций первая

группа погрешностей может быть оценена количественно. При достаточном количественном и временном разбросе контрольных операций может быть получен для соответствующего интервала наблюдений «коридор погрешностей», необходимый для корректной обработки временных рядов наблюдаемых компонентов.

Вторая группа погрешностей связана с различными математическими операциями, применяемыми для обработки временных рядов наблюдаемых компонентов, и с корреляцией этих рядов с сейсмическими событиями. Эта группа погрешностей труднее поддается количественной оценке и во многом зависит от идеологии наблюдений и обработки.

Результаты режимных наблюдений начинают формироваться не с отбора пробы, а с выбора объектов наблюдений и создания методических указаний. На первых этапах в каждом регионе, в зависимости от современных геолого-тектонических концепций, гидрогеологических условий, геофизических построений, аналитических традиций и т. д. методики исследований варьируют применительно к каждому объекту наблюдения.

Объекты наблюдений расположены вдоль основных разломов, близких к общекавказскому простиранию, являющихся и основными сейсмогенными структурами. Пункты Арарат и Суренаван приурочены к оперяющим структурам Ереванского глубинного разлома [1]. Каджаранские пункты (Лернадзор-2 и Лернадзор 13/83) расположены в зоне Анкавано-Зангезурского глубинного разлома [3]; эти разломы прослеживаются на территории Турции и Ирана. Такое расположение режимных скважин позволяет наблюдать за землетрясениями как на территории Армении, так и на сопряженных территориях Турции и Ирана, что было доказано различными геохимическими вариациями, связанными с Чалдыранским землетрясением 1976 г., Эрзрумским—1983 г. Северо-Иранским—1984 г. и др.

В дальнейшем проектируется и «площадное» распределение объектов режимных наблюдений—на территории Армении необходимо, по нашему мнению, не менее 10 пунктов «Площадное» распределение позволит увеличить количество информации и перекрывать результатами соседних скважин те скважины, которые не дают «отклика» на некоторые землетрясения. Однако, такой принцип размещения увеличивает трудности эксплуатации и интерпертации полученных результатов, что связано с размещением скважин в различных геолого-структурных зонах.

Все наблюдательные скважины, кроме Суренаванской, характеризуются довольно устойчивыми основными параметрами: Q —дебит; T —температура; $ГФ$ —газовый фактор; M —минерализация; химический и газовый состав—за весь срок режимных наблюдений с 1979 г. по 1989 г. Ниже приводятся усредненные за период наблюдений характеристики каждой скважины, осуществление пробоотбора и измерение различных параметров.

Арарат. $Q=0,25$ л/сек; $T=23^{\circ}C$, $ГФ=0,05$; $M=1,5$ г/л; $НСО_3$ Са; N_2 , $СО_2$, Аг, Не. Пробоотбор осуществляется разводкой основного потока на штуцера при свободном излиянии без подпора. Ручной отбор—1 раз в сутки, автоматизированный—через газоотделитель—для измерения гелия в газовой фазе комплексом «Регион» 1 раз в час, и автоматизированный—для измерения растворенного в воде гелия комплексом «Прогноз» 1 раз в час. Автоматизированное измерение и запись скорости газоотделения, барометрического давления и температуры. Принудительное термостатирование ($\pm 1^{\circ}C$).

Суренаван. $Q=5$ л/сек; $T=20^{\circ}C$; $ГФ=0,5$; $M=5$ г/л; $Cl-НСО_3$, $Na-Mg$; $СО_2$, N_2 , Аг, Не, H_2 . Ручной пробоотбор 1 раз в сутки. Измерение температуры, условного $ГФ$ с помощью стандартной мерной посуды.

За время наблюдений в Суренаванской скважине обнаружены разнонаправленные тренды содержания растворенного гелия и минерали-

зации воды. С 1979 г. содержание гелия возросло с $200 \cdot 10^{-5}$ мл/л до $1300 \cdot 10^{-5}$ мл/л в 1989 г. при почти неизменном содержании растворенного и спонтанного CO_2 и других газов. Минерализация за это время упала с 6 до 4,5 г/л при почти неизменном химическом составе. Для интерпретации этих трендов с 1987 г. к исследованиям подключены режимные наблюдения за составом инертных газов и их изотопными соотношениями.

В пункте Каджаран одним автоматизированным комплексом «Регион» осуществляется отбор, измерение и запись гелия из газовой фазы скважин Лернадзор-2 и Лернадзор 13/83. Скважины расположены в 4 м друг от друга.

Лернадзор-2. $Q=0,7$ л/сек; $T=16^\circ\text{C}$; $\Gamma\Phi=0,005$; $M=1,7$ г/л; SO_4 — HCO_3 Ca—Na; CO_2 , N_2 , Ar, He. Пробоотбор осуществляется разводкой основного потока на штуцера при свободном излиянии без подпора. Ручной отбор проб—1 раз в сутки, автоматизированный—через газоотделитель—для измерения гелия в газовой фазе комплексом «Регион» 1 раз в 2 часа. Принудительное термостатирование помещения осуществляется параллельно с естественным—за счет исследуемой воды ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Измерение температуры и барометрического давления «ручное».

Лернадзор 13/83 $Q=0,01$ л/сек; $T=13^\circ\text{C}$; $\Gamma\Phi=0,65$; $M=3$ г/л; HCO_3 Na; CO_2 , N_2 , Ar, He, H_2 , H_2S . Пробоотбор ручной—1 раз в 3 суток, автоматизированный—1 раз в 2 часа—через газоотделитель—для измерения гелия в газовой фазе комплексом «Регион». Нужно отметить, что для ручного и автоматизированного отбора забирается весь объем воды. Измерение температуры и барометрического давления «ручное». При поисках количественных значений показателей точности измерений нами проведены некоторые экспериментальные исследования на режимных объектах. Сюда относятся параллельные измерения в ручном и автоматизированных вариантах в разных временных интервалах и с разным шагом опроса: «суточные ходы» (включающие исследования влияния искусственных взрывов, имитирующих близкие землетрясения), «месячные ходы», исследования при разных конструкциях газоотделителей, исследования при измененных параметрах коммуникаций и т. д. При экспериментах, в зависимости от установленных погрешностей, уточнялись требования к методам режимных наблюдений, приборам и конструкциям и, соответственно, изменялись методики режимных наблюдений, параметры приборов и т. д.

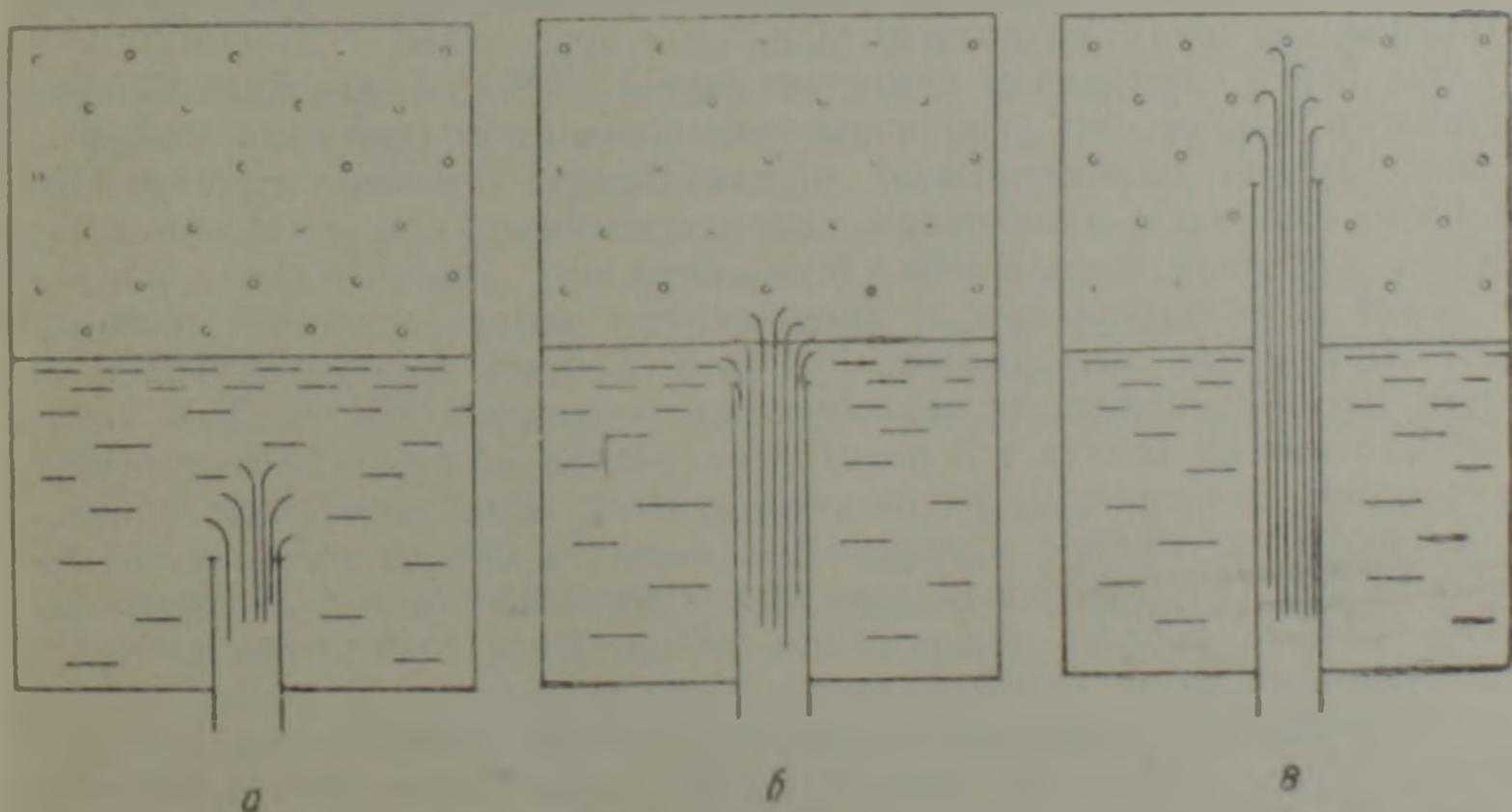


Рис. 1. а. Низкий ввод исследуемой воды в газоотделитель по отношению к границе газ-вода. б. Ввод исследуемой воды в газоотделитель непосредственно под границей газ-вода. в. Ввод исследуемой воды в газоотделитель выше границы газ-вода.

При описании различных погрешностей на всех стадиях исследований и экспериментов, позволяющих оценить эти погрешности, остановимся на наиболее общих для всех скважин.

Пробоотбор. Зависимость аналитического сигнала гелия от скорости газоотделения в камере газоотделителя при автоматическом напуске водной пробы. Эксперимент поставлен на скважинах Лернадзор-2, Лернадзор 13/83, Арарат. В первом случае (рис. 1а) ввод исследуемой воды гораздо ниже поверхности раздела газ-вода. Накопление газа: Лернадзор-2=0,028 мл/сек; Лернадзор 13/83=4,0 мл/сек; Арарат=0,045 мл/сек. Во втором случае (рис. 1б) ввод исследуемой воды под границей раздела газ-вода. Накопление газа: Лернадзор-2=0,067 мл/сек; Лернадзор 13/83=1,0 мл/сек; Арарат=0,083 мл/сек. В третьем случае (рис. 1в) ввод исследуемой воды над поверхностью раздела газ-вода. Накопление газа: Лернадзор-2=0,67 мл/сек; Лернадзор 13/83=4,44 мл/сек; Арарат=0,72 мл/сек. На первый взгляд, третий случай наиболее подходящий для накопления газа в камере газоотделителя. Однако, в третьем случае почти в три раза быстрее забиваются отверстия газового сопла, в результате осаждения разных веществ, чем в первом случае, и необходима более частая промывка газоотделителей. Для выбора оптимального варианта необходимо учитывать: а) за время дегазации в камере должно накопиться достаточно гелия, чтобы пик гелия рисовал ровную «полку»; б) чтобы за цикл: продувка-напуск пробы-продувка-напуск пробы-продувка, количества гелия хватало на два пика для избавления от погрешностей одного пика; в) время отбора и анализа гелия (шаг опроса) должно быть скорректировано с временем вхождения ИНГЕМов в режим. Поэтому объем камеры в газоотделителе и положение ввода исследуемой воды разное для всех скважин и зависит еще от времени установки сигнала гелия в ИНГЕМах автоматизированных установок. Так, для скважины Лернадзор 13/83 время установки сигнала не менее 1,5 мин., Лернадзор-2—не менее 1 мин., Арарат—не менее 30 с.

До 1986 г. продувка осуществлялась с помощью компрессора, однако периодическое включение и выключение компрессора явилось причиной дрейфа и флуктуаций нулевой линии. Поэтому, после 1986 г. откачка гелия из датчиков ИНГЕМов осуществляется разрежением, создаваемым исследуемой водой с помощью эжекторного устройства.

Слабые, но довольно устойчивые тренды уменьшения сигнала гелия во многом зависят от различных «загрязнений» как в самом стволе скважины, так и в коммуникациях, клапанах, камерах напуска ИНГЕМов, камерах газоотделителей и т. д.

Так, перед Спитакским землетрясением 1988 г. в скважине Арарат проявилось слабое, но устойчивое уменьшение содержания гелия, с первого взгляда напоминающее «предвестник». Однако, это уменьшение было связано с изменением гидродинамических параметров в результате заиливания фильтровой части скважины. Уменьшение содержания гелия шло параллельно с уменьшением дебита и напора, измеряемого образцовым манометром. На рис. 2 представлено уменьшение напора перед Спитакским землетрясением: резкое увеличение—после основного толчка (почти в 2 раза). Увеличение напора корректируется увеличением температуры на нижней кривой, характеризующей увеличение основного потока минеральной воды и, соответственно, содержания гелия. Периодическая прокачка скважины позволяет корректировать слабые тренды уменьшения содержания гелия, связанные с гидродинамическими изменениями.

Различные вариации и тренды содержания гелия из разных фаз появляются в результате «загрязнений» узлов автоматизированных установок: коммуникаций, клапанов, газоотделителей, мембраны ИНГЕМов и т. д. При измерении гелия из газовой фазы основные погрешности возникают при загрязнении клапанов, газоотделителей и камер напуска ИНГЕМов. Для начальных стадий осаждения основную роль играет удаление CO_2 из анализируемой воды. Среди осадков для

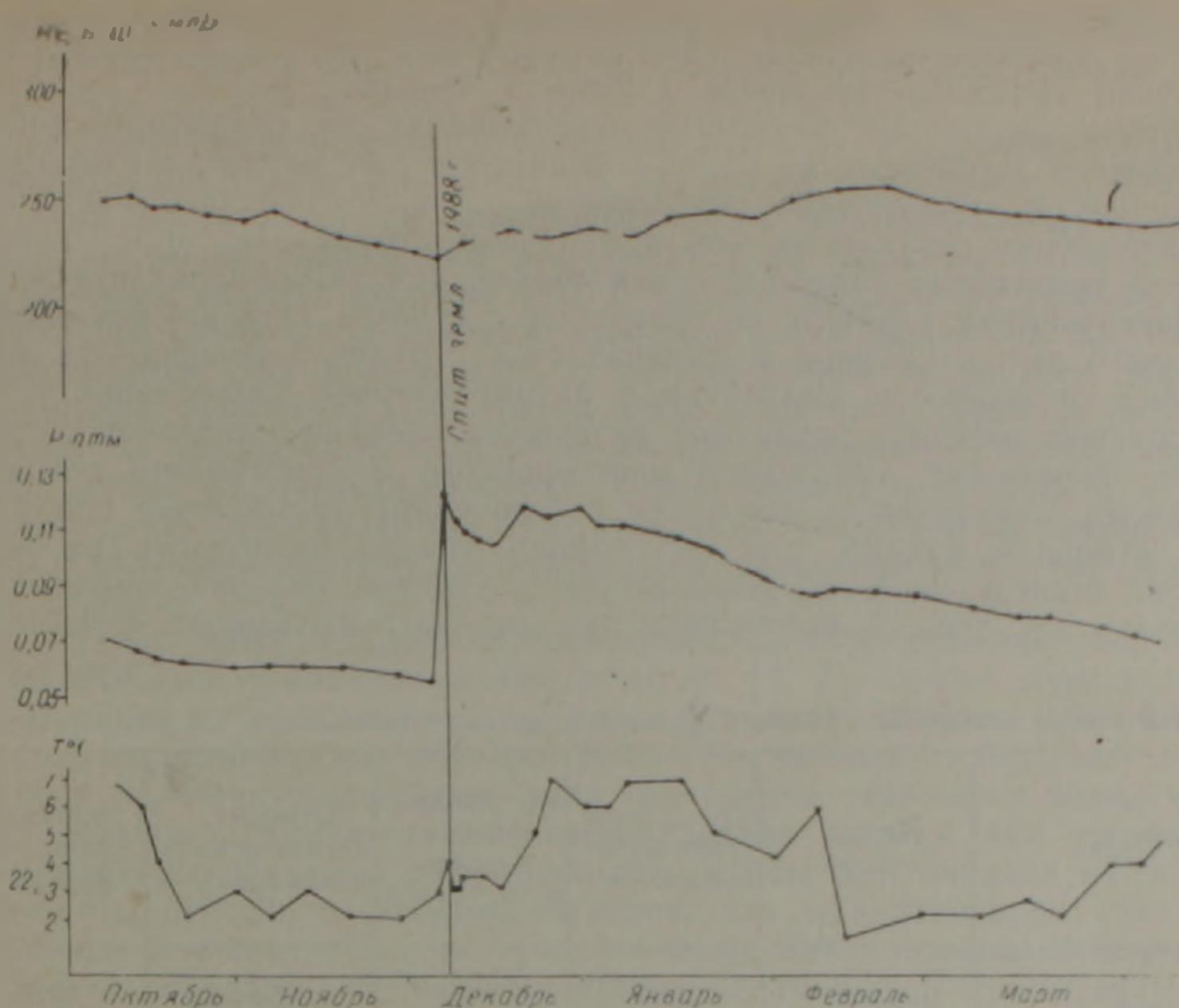


Рис. 2. Изменение напора, температуры и содержания гелия в Араратской скважине перед и после Спитакского землетрясения 1988 г.

минеральных вод Арарат, Лернадзор-2 и Лернадзор 13/83 основную роль играют карбонаты, гидроксид железа, различные сульфиды и т. д. Совместно с осаждением идут процессы соосаждения микроэлементов, особенно металлов. При образовании активной поверхности, особенно аморфных сульфидов, например гидротроилита, начинаются процессы адсорбции. Для исследуемых вод все эти процессы идут с разной скоростью и интенсивностью. Загрязнение осадками клапанов, газоотделителей приводит к уменьшению эксплуатационных сечений коммуникаций, в результате чего начинается сильный дрейф и флуктуации нулевой линии и полезного сигнала. В результате загрязнения появляется слабый тренд «уменьшения» содержания гелия в автоматизированной записи. Экспериментальными работами показано, что «уменьшение» содержания гелия, измеряемого в газовой фазе, достигает 1,0—1,5% в месяц для Арарата, 2,5% в месяц для Каджаранских скважин. Таким образом, оптимальные сроки промывки клапанов и газоотделителей для разных скважин следующие: Арарат—не менее 1 раза в 30 дней, Лернадзор-2—не менее 1 раза в 30 дней, Лернадзор 13/83—не менее 1 раза в 15 дней.

При измерении гелия из газовой фазы, несмотря на предварительное газоотделение, микрокапли воды вместе с газом проникают в камеру напуска ИНГЕМов автоматизированных установок. Осадки и загрязнения мембран уменьшают чувствительность датчиков. Параллельные контрольные измерения исследуемых газов и эталонов на ИНГЕМах в автоматизированных установках и резервных ИНГЕМах позволили установить оптимальные сроки промывок камер ИНГЕМов автоматизированных установок: Арарат—не менее 1 раза в 3 месяца, Каджаранские скважины—не менее 1 раза в 6 месяцев, причем в Арарате основными загрязнителями являются карбонаты, в Каджаране—смесь из карбонатов, гидроксидов железа и сульфидов.

Контрольными опытами при измерении растворенного в воде гелия на скважине Арарат доказан оптимальный срок промывки камеры напуска ИНГЕМа—не менее 1 раза в неделю.

При длительных режимных наблюдениях из различных метрологических характеристик воспроизводимость результатов играет главную роль, и автоматизация наблюдений позволяет получать более воспроизводимые результаты, чем при ручном отборе. Из табл. 1 видно резкое уменьшение вариаций гелия (более, чем на порядок) при автоматизированном варианте по сравнению с ручным. Однако, без параллельного ручного отбора и анализа проб, трудно расшифровать различные погрешности, связанные с автоматизацией наблюдений. Так, устойчивые тренды в различные интервалы времени (например, устойчивое повышение содержания растворенного и спонтанного гелия в скважине Суренаван за все время наблюдений), полученные при ручном отборе и анализе при соблюдении правил метрологии на всех этапах исследований, свидетельствуют об общей внешней причине, в то время как тренды, полученные при автоматизированных вариантах,

Таблица 1

Сравнительное измерение гелия в ручном и автоматизированном вариантах, 1985 г

Пункт	Метод отбора	Ср. содерж. гелия $\cdot 10^{-5}$ мл л, х	Ср. квадратичное отклонен. $\cdot 10^{-5}$ мл/л	Относит. станд. отклон. (вариация), %	Вариация, отношен. руч авт
Арарат	ручной автомат	290,0	6,2	2,14	16,5
		285,0	0,37	0,13	
Каджаран (Лернадзор - 2)	ручной автомат	1500,0	37,5	2,50	19,2
		1550,0	2,1	0,13	

могут указывать и на различные погрешности наблюдений. А в экстремальных случаях, например в случае Спитакского землетрясения, материал по записи гелия из газовой фазы без корректировки на пробы, полученные при ручном отборе, невозможно было интерпретировать. При резком увеличении напора и дебита в Араратской скважине непосредственно после Спитакского землетрясения, газоотделитель, рассчитанный на гидродинамические условия до землетрясения, стал пропускать воду в камеру напуска ИНГЕМа, что вызвало резкие флуктуации нулевой линии и полезного сигнала. В скважине Лернадзор-2 после Спитакского землетрясения валовое содержание гелия резко уменьшилось (почти в 5 раз), и количества гелия, накапливаемого в газоотделителе старой конструкции, не хватало на два пика за цикл, рассчитанный по количеству гелия, поступавшего до землетрясения. Корректировка на ручной отбор позволила не потерять информацию, полученную в автоматизированном варианте. В этих случаях погрешности автоматизированного варианта были связаны с резким изменением гидродинамических условий и не зависели от системы записи: на ленту КСП-4, на магнитную ленту или вывод на цифропечать.

К погрешностям автоматизированных систем относятся и погрешности несоблюдения температурных условий в коммуникациях, помещении, камере ИНГЕМа и т. д. При автоматизированном измерении и записи температуры исследуемой воды и помещения есть возможность скорректировать «температурные вариации», если нет скачкообразных изменений температуры. При отсутствии автоматизированной записи температуры приходится прибегать к довольно сложному искусственному термостатированию коммуникаций и помещения. Так, на пункте Каджаран осуществлено тройное термостатирование: а) слоистые стенки помещения—шлаковая засыпка, бетон, пенопласт, фанера; б) обогрев помещения зимой и охлаждение летом испытуемой водой (+16°C); в) поддержание постоянной температуры в камере, где

помещен ИНГЕМ, с помощью терморегулятора. С помощью такого термостатирования удастся сохранять относительно постоянную температуру— $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ в год.

Значительные погрешности автоматического измерения и записи концентрации гелия возникают при различных изменениях в электропитании, поэтому сетевое электропитание на наблюдательных пунктах забуферено щелочными аккумуляторами большой емкости для того, чтобы эксплуатируемые ИНГЕМы не выходили из режима. Однако, при отключении сетевого электропитания запись на КСП-4 не производится, так как мощности аккумуляторов не хватает для непрерывной работы КСП-4. Выход здесь видится в переводе системы записи на автономное питание с малым энергопотреблением, например, запись на магнитную ленту. Такой перевод необходим и по той причине, что при записи на КСП возникают погрешности, связанные с нестандартными лентами, с различными электрическими «наводками» на КСП и т. д.

Ручной отбор и хранение проб производились согласно существующим ГОСТам и различным инструкциям [4, 7]. Пробы воды и газов отбирались и хранились в стеклянных бутылках, объемом 0,5 и 0,33 л, закрытых резиновыми пробками № 16 «под шпильку». Бутылки хранились в перевернутом виде и были перетянуты резиновым кольцом, не позволявшим окончательного выдавливания пробки при изменении температуры. В таком виде хранились пробы для анализа макрокомпонентов, рН, Eh, растворенного гелия, для дегазации проб. При соблюдении температурного режима (не более 25°C) нормально закрытые бутылки сохраняли неизменным состав до 10 суток. Пробы воды для анализа микрокомпонентов (фтор, кремниевая кислота и др.) отбирались и хранились в полиэтиленовой посуде (250—300 мл), предварительно очищенной 20% HCl и 20% HNO₃ и промытой бидистиллированной водой. Процессы сорбции-десорбции на полиэтилене различных микроэлементов, например, кремния, при наших содержаниях (Суренаван—до 140 мг/л H₄SiO₄, Арарат—до 50 мг/л) вносят незначимые погрешности в вариации этих компонентов в различные временные интервалы.

При длительных режимных наблюдениях, например в нашем случае временной интервал более 10 лет, появилась возможность оценить некоторые погрешности, возникающие при аналитических работах, для последующей корректировки результатов. Анализы производились в соответствии с общепринятыми ГОСТами [2]. Общие принципы аналитических работ сводились к следующим. Все определения компонентов старались проводить в интервале концентраций, который соответствует линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации или близок к таковой. Внутрилабораторный контроль осуществлялся не менее одного раза в месяц, межлабораторный контроль (в ИГИ АН Армении, ИИИКиФ Минздрава Армении)—не реже 2 раз в год. Калибровочные растворы старались подбирать таким образом, чтобы проводить прямые измерения в наблюдаемых водах, исключив по возможности операции пробоподготовки: разбавление, выпаривание, экстракция и т. д. Этому способствовала и малая минерализация (до 5 г/л) всех испытуемых вод. Уменьшению погрешностей анализа и повышению воспроизводимости способствовало использование реактивов марок «х. ч.» и «ч. д. а.», использование калиброванной посуды, стабильность температурных условий анализа, сохранение «старых» проб и повторно-параллельные измерения «старых» и «новых» проб одной и той же воды при приготовлении нового буферного раствора и т. д.

При определении гидрокарбонат-иона (титрование 0,1 NHCl, индикатор метил-оранж) основные погрешности приходится на последнюю стадию титрования, когда резко возрастает роль последней капли. Различными экспериментальными работами воспроизводимость анализов по HCO₃ Суренаванской воды доведена до 2%, т. е. погреш-

ность, связанная с титрованием, не превышает 0,8 мг/экв. Соответствующие погрешности при определении HCO_3^- для Араратской воды — не более 2,5%, воды скважины Лернадзор-2 — не более 3%. Устранены погрешности, связанные с изменением нормальности реагента во времени и количеством добавляемого метил-оранжа. Здесь же нужно отметить, что общепринятая методика определения HCO_3^- [2] не дает верных результатов в присутствии анионов других слабых кислот («титруемая щелочность»), что приводит к завышению результатов по HCO_3^- и, соответственно, к погрешностям при проверке правильности анализа по сходимости сумм в эквивалентной форме катионов и анионов ($\text{Na} + \text{K}$ — расчетный вариант, Na и K , определенные с помощью пламенного фотометра). В качестве поправки на содержание анионов других слабых кислот применялись результаты обратного титрования воды щелочью до исходного рН. Для маломинерализованных вод (Арарат, М до 1,5 г/л; Лернадзор-2, М до 1,8 г/л) погрешности, связанные с использованием метода «титруемой щелочности» и, соответственно, при проверке правильности анализа по сумме катионов и анионов, меньше почти в 2 раза, чем для вод средней минерализации (Суренаван, М до 5 г/л).

Основные погрешности при определении хлор-иона титрованием 0,1 N азотнокислым серебром с индикатором — хроматом калия приходится на заключительную стадию титрования и объясняются ошибками, связанными с изменением нормальности титранта. Экспериментальными работами воспроизводимость результатов анализа при определении хлор-иона доведена для Суренаванской воды — 3,0% (0,5 мг/экв), Араратской — 4,0% (0,05 мг/экв), Лернадзор-2 — 3,5% (0,1 мг/экв).

Сульфат-ион определяется титрованием 0,1 N хлористым барием в присутствии этанола, индикатор — калий ортоиндоловый. Титрование производится после пропускания исследуемой воды через колонку с катионитом КУ-2. Основные погрешности при определении сульфат-иона связаны с ошибками титрования и насыщением катионита. Экспериментальными работами установлено оптимальное время промывки катионита — 7—10 дней для разных вод — и воспроизводимость результатов анализа доведена по Суренаванской воде до 5% (0,5 мг/экв), Араратской — до 10% (0,1 мг/экв), Лернадзор-2 — до 11% (0,5 мг/экв).

При определении кальций-иона титрованием трилоном-Б с индикатором-флюорексоном основная погрешность связана с задержкой времени титрования после добавления щелочи (KOH). Нормальность титранта при соблюдении необходимых условий сохраняется длительное время. Воспроизводимость результатов анализа кальций-иона доведена для всех исследуемых вод до 2,0%. При определении суммы кальций-магний ионов титрацией трилоном-Б с индикатором — эриохромом черным основные погрешности связаны с сохранностью буфера (KOH, NH_4OH , NH_4Cl). Воспроизводимость результатов анализа при определении суммы $\text{Ca} + \text{Mg}$ достигнута для Суренаванской воды — 2%, Араратской — 9%, Лернадзор-2 — 11%. При прямых контрольных анализах магний-иона с помощью атомной абсорбции (AAS-1) основные погрешности возникают при загрязнении газов. Давление газа постепенно ослабевает из-за увеличения вязкости серной кислоты, используемой для очистки ацетилена. Несколько заниженные результаты (до 3—5%) при определении иона магния в неразбавленной Суренаванской воде получаются из-за присутствия кремниевой кислоты и фосфатов. Разбавление в 50—100 раз практически уничтожает эти погрешности, но ухудшает сходимость результатов атомно-абсорбционного определения магния. Это не позволяет на данном этапе применять атомно-абсорбционное прямое определение магния при режимных наблюдениях, так как воспроизводимость результатов этим методом уступает воспроизводимости при определении титрованием суммы $\text{Ca} + \text{Mg}$.

При определении Na и K методом пламенной фотометрии основные погрешности возникают из-за слабой воспроизводимос-

ти при приготовлении новых калибровочных растворов, даже на базе серийных ГСОРМов. Правильность анализа проверяется и расчетным путем ($Na+K$) при общем анализе воды. Лучшая сходимость результатов ($Na+K$) расч. и Na, K , определенные методом ПФМ, наблюдается для вод с низкой минерализацией ($M < 3 \text{ г/л}$) хлоридно-гидрокарбонатного кальцево-натриевого типа (Арарат, Лернадзор-2), т. е. погрешности при определении Na и K методом ПФМ для этих вод меньше ($< 4\%$), чем для Суренаванской воды ($\sim 6\%$). Na и K в Араратской воде и в Лернадзор-2 определяются без разбавления. Суренаванская вода разбавляется вдвое. Для всех вод основным мешающим при определении Na и K методом ПФМ является ион Ca , так как исследуемые воды характеризуются отношениями $Ca:Na$ и $Ca:K \geq 10$. При определении K мешающим является также ион Na , так как для исследуемых вод характерно соотношение $Na:K \geq 5$. Для поправок при построении калибровочных графиков в стандартные растворы вводились соответствующие количества мешающих (Ca, Na) или пользовались методом добавок определяемого элемента в анализируемую пробу.

Редкие контрольные анализы микрокомпонентов (плазменный спектрометр, атомно-абсорбционный спектрофотометр, фотоэлектрориметр, ионно-селективные электроды) отягощены значительными (до 50%) погрешностями из-за трудновоспроизводимых условий анализа очень малых содержаний компонентов. Удовлетворительная воспроизводимость достигнута пока только для фтора.

Фтор-ион определяли с помощью фторидного ионоселективного электрода. При работе с ИСЭ из всех характеристик, важных для получения воспроизводимых результатов, основные: а) избирательность (селективность); б) устойчивость используемых растворов во времени; в) устойчивость мембраны электрода к исследуемым агрессивным (CO_2, H_2S и т. д.) водам; г) постоянство потенциометрических факторов (pH , ионная сила, $T^\circ C$ и т. д.). Все исследуемые воды имеют слабокислую реакцию (pH от 6,0 до 6,8) и попадают в оптимальные для работы с ИСЭ пределы pH , от 4,0 до 8,0. Потенциалы измеряются на pH -метрах, иономере с точностью до 0,1 или 0,5 мВ при постоянной ионной силе. Основными мешающими для определения фтор-иона в исследуемых водах являются ионы $Ca(II), Al(III), SO_4^{-2}$. Мешающее влияние устраняли специальными буферными системами. Различными экспериментальными работами воспроизводимость эксплуатируемых фторидных ионоселективных электродов доведена до 3%, такой уровень стабилен не менее 2-х лет.

Различного типа погрешности возникают при интерпретации результатов единичного объекта: наблюдении на одной скважине, измерении одним прибором, наблюдении только за одним газом или одной фазой и т. д. Так, в Каджаране в одну и ту же автоматическую установку вводится газ из двух скважин, расположенных в 4-х м друг от друга. Почти одинаковая глубина, сходный геологический разрез, но разный химический и газовый составы, позволяют более корректно интерпретировать концентрационные аномалии, связанные с изменением массопереноса или с процессами фазовых перераспределений в самих скважинах. Одновременные с гелием наблюдения за CO_2 , являющимся основным газом-носителем, позволяют выделять «чисто гелиевые вариации» на фоне вариаций, характеризующих основной газовый поток. При анализе углекислого газа важно знать реальное распределение CO_2 между спонтанной и растворенной фазами. Поэтому измеренное газохроматографически (ЛХМ-8МД) CO_2 спон. и — с помощью баритовой зарядки CO_2 раств. обязательно контролируются методом анализа равновесного пара [6]. Чтобы избавиться от погрешностей при наблюдении одним прибором, на скважине Арарат одновременно функционируют два ИИГЕМа в автоматизированных установках «Прогноз» и «Регион». На рис. 3 представлен график изменений концентраций растворенного в воде и в газовой фазе гелия в Ара-

ратской воде за три месяца перед Спитакским землетрясением. Шаг опроса каждой фазы 1 раз в час, график построен по среднесуточным значениям. Изменения концентраций гелия в отдельных фазах (в газовой и водной) выглядят как синусоидальные вариации в противофазе, в то время как изменение валового содержания гелия подчиняется другому закону распределения. На рис. 3 изменение валового содержания гелия показано осредняющей кривой. При совместном исследовании двух фаз явными становятся процессы перераспределения гелия между водной и газовыми фазами, происходящие в самом стволе скважины или околоскважинном пространстве, а не процессы массопереноса, связанные со смещением различных горизонтов вод. Параллельное и одновременное изучение химического состава Араратской воды подтверждает этот вывод.

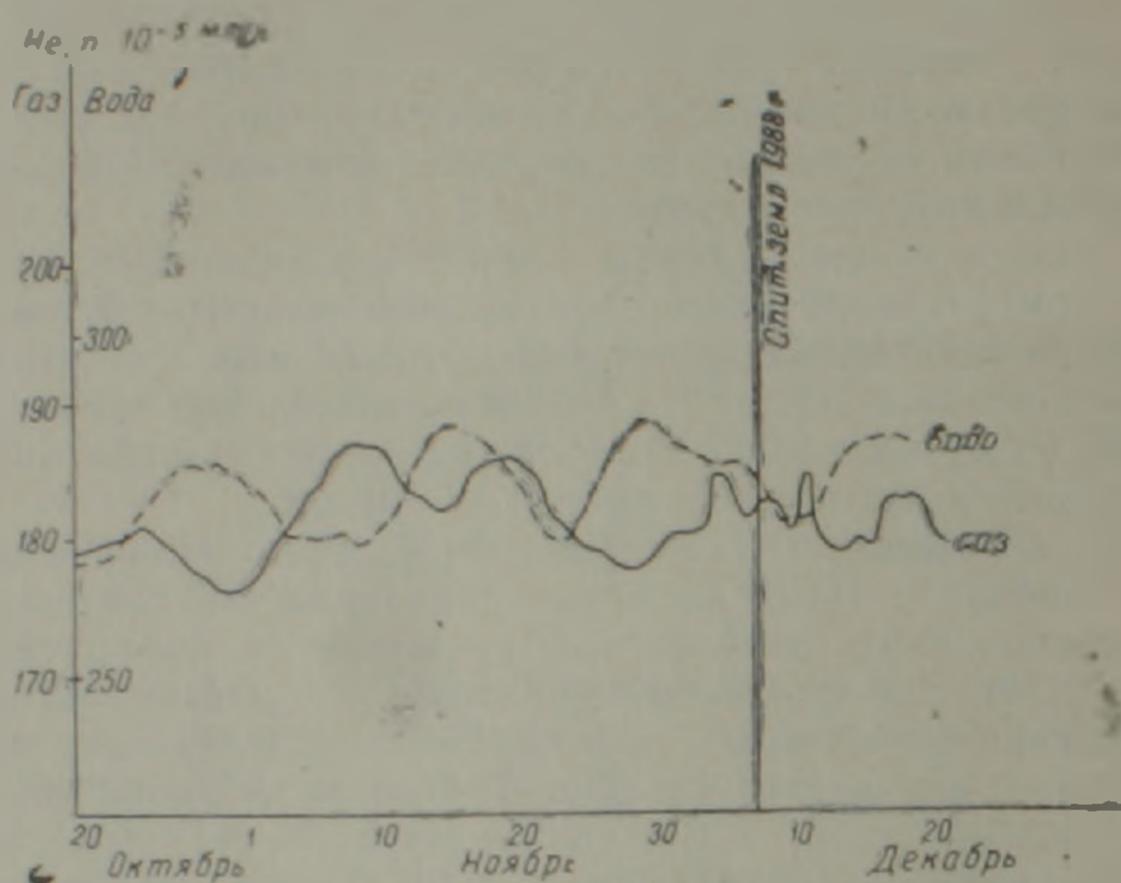


Рис. 3. Распределение гелия в газовой и водной фазах Араратской скважины перед Спитакским землетрясением 1988 г.

Вторая основная группа погрешностей связана с интерпретацией результатов, применением методов математического моделирования и т. д. Эти погрешности более разнообразны, чем классифицируемые погрешности первой группы, поэтому необходимо знать этап, вносящий максимальные погрешности и требующий совершенствования методических исследований.

Приведем несколько примеров, показывающих, как меняется интерпретация результатов в зависимости от выбранного интервала времени. Проведя множественную корреляцию между наблюдаемыми параметрами (исследовались макрокомпоненты, pH, Eh, фтор и растворенный гелий), с помощью факторного и кластерного анализов за шестилетний период, предшествующий Спитакскому землетрясению 1988 г., были получены характерные «классы», протяженностью до 3-х месяцев, со своим набором основных факторов и нагрузками на эти факторы. Эти «классы» предшествовали и другим землетрясениям за этот период (Эрзрумское 1983 г., Ереванское 1984 г.). Введя в эти расчеты результаты за 6 месяцев, полученные после Спитакского землетрясения, мы получили новые «классы» с новыми факторными нагрузками. Отсюда следует вывод, что для более корректной интерпретации полученных «классов» необходимо вводить в расчеты результаты, полученные после Спитакского землетрясения в интервале времени, соизмеримом с подобным — до землетрясения.

Иногда в качестве «предвестниковых вариаций» пользуются «ха-

рактарным снижением» концентраций исследуемых компонентов перед землетрясением и—«характерным подъемом» после землетрясения. Рассмотрим в качестве примера изменение содержания гелия перед Спитакским землетрясением в скважине Арарат, измеренного в автоматическом режиме. Интервал в 6 месяцев перед землетрясением показал «характерное снижение» концентраций гелия с 285.10^{-5} мл/л до 275.10^{-5} мл/л (по среднемесячным) и подъем после землетрясения до 280.10^{-5} мл/л. Взяв интервал в один год (1988 г.) перед землетрясением, мы получим в течение первых 6-ти месяцев «характерный подъем» с 250.10^{-5} мл/л до 285.10^{-5} мл/л и затем—«характерное снижение». Увеличив интервал до 3-х лет перед землетрясением, мы получим новую «предвестниковую» вариацию: подъем и удерживание концентрации гелия в течение 1985 г. и 1986 г. на уровне 260.10^{-5} мл/л (по среднемесячным), падение концентрации до 240.10^{-5} мл/л в 1987 г., затем повторяется картина 1988 г. Подобная долгопериодная вариация прослеживалась в Араратской воде и перед Эрзрумским землетрясением 1983 г., что увеличивает достоверность расчетов подобного интервала времени.

В заключение можно сказать, что изучение таких погрешностей и борьба с ними являются необходимым разделом метрологических исследований, позволяющим оперировать полученным «коридором погрешностей» для более достоверной интерпретации различных аномалий, наблюдаемых в процессе режимных наблюдений.

Для режимных наблюдений, включая и автоматизированные варианты, «нормы точности измерений» специфичны и должны базироваться на довольно продолжительных временных интервалах измерений, не менее 3—5 лет, и с шагом опроса у нас—не менее 1 раза в сутки, позволяющим учитывать разнопериодные вариации. Для метрологической аттестации режимных наблюдений необходима регламентированная программа, подобная [5]. При разработке такой программы значительное внимание следует уделить обоснованности процедур и нормативов контроля точности наблюдений, особенно при использовании нестандартизированных средств измерений (например, ИНГЕМ-1, автоматизированные комплексы «Регион», «Прогноз» и т. д.).

АрмНИГС ГЕОХИ
АН РФ

Поступила 3.V.1990.

Վ. Ա. ԻԿՈՒՄԵՆՈՎ, Զ. Կ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

ՆՐԿՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԻՖԵԺԻՄԱՅԻՆ ԴԻՏԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՍԽԱԼՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո լ փ ո լ մ

Ծրկրաշարժերի երկրաբանական կանխագուշակների որոնման երկարաժամկետ ուժեղացումն դիտարկումները շարժապատկեր են տարբեր սխալների հետ, որոնք կարելի է պայմանականորեն միավորել երկու խոշոր խմբերի մեջ՝

1. Արդյունքների ստացման հետ կապված սխալներ,
2. Արդյունքների մեկնաբանման հետ կապված սխալներ:

Նմուշարկման և վերլուծության ավտոմատացված համակարգերի կիրառմամբ կարելի է զգալիորեն նվազեցնել առաջին խմբի սխալները, իսկ երկրորդ խմբի սխալների նվազեցումը կապված է արդյունքների մաթեմատիկական մշակման նորագույն եղանակների կիրառման հետ:

ON THE ERRORS OF GEOCHEMICAL REGIME OBSERVATIONS

Abstract

Different errors of sampling, analysis and results interpretation during long term observations connected with the earthquakes geochemical precursors search are considered in this paper

ЛИТЕРАТУРА

1. Асланян А. Т. Региональная геология Армении. Ереван: АйпетраТ, 1958. 186 с.
2. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. ГОСТ 23268.0—78—ГОСТ 23268. 18—78. М.: Госстандарт, 1978, с. 7—92.
3. Габриелян А. А. Тектоническая карта и карта интрузивных формаций Армянской ССР (объяснительная записка). Ереван: Митк, 1968. 42. с.
4. Инструкция по методике и технике проведения водно-гелиевой съемки. Л.: Мингео СССР, 1975, с. 11—24.
5. Метрологическая аттестация методов выполнения измерений содержания компонентов проб веществ и материалов. ГОСТ 8.505—84 М.: Госстандарт, 1984, с. 5—12.
6. Хахенберг Х., Шмидт А. Газохроматографический анализ равновесной паровой фазы. М.: Мир, 1979, с. 17—42.
7. Яницкий И. Н. Гелиевая съемка. М.: Недра, 1979, с. 25—51.

Известия АН Армении, Науки о Земле, 1992, XLV, № 3. 52—59.

УДК 911.9.504.03(479.25)

Գ. Ր. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՀԱՏՈՒԿ ՊԱՀՊԱՆՎՈՂ ԻՆՎԿԱՆ ՏԱՐԱԾՔՆԵՐԻ ՑԱՆՑԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Հանրապետության սահմաններում կազմակերպված հատուկ պահպանվող բնական տարածքների ցանցը չի ներառում պահպանման կարիք չգտնող բոլոր բնական բարձրարժեք առաջացումները, և բացի այդ, գիտականորեն հիմնավորված չեն նրանց սահմանազատումները:

Հողվածում բնարկվում են հատուկ պահպանվող բնական տարածքների առանձնացման ու բնապահպանական ձևերի ընտրման լանդշաֆտաաշխարհագրական սկզբունքները, մասնաչորապես պահպանվող տարածքների ֆունկցիոնալ սահմանազատումների ժամանակ ավագանային մեթոդի կիրառման անհրաժեշտությունը:

Նման տարածքների լայն ցանցի և ֆունկցիոնալ ձևերի ճիշտ ընտրումը կնպաստեն վրձնելու նաև երկրալկոլոգիական հարցերը:

Մարդկությանը հուզող մասնանակակից սոցիալ-տնտեսական կարևորագույն պրոբլեմներից մեկը շրջակա միջավայրի պահպանումն է: Դրան են նվիրված գիտական մտքի ջանքերը, ինչպես և նյութական հսկայական ծախսումները: Բանը նրանումն է, որ գիտական և տեխնիկական նվաճումները հնարավորություն են ընձեռնել լայն մասշտաբներով օգտագործելու բնական ուսուրսները, արտադրական ոլորտ ընդգրկելով նորանոր տարածքներ: Այդ բոլորն իրենց հերթին բերում են բնական միջավայրի կայուն վիճակի խախտում: