

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНОК ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой

(к.т.н., доцент)

 Г.Н. Шигабаева

18 июля 2018 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

Исследование форм органического углерода в природных водах

Магистерская программа «04.04.01 Химия: Химия нефти и экологическая
безопасность»

Выполнил (а) работу
Студент (ка) 2 курса
очной формы обучения



Кучеренко
Татьяна
Юрьевна

Научный руководитель
(д.х.н., профессор)



Кремлева
Татьяна
Анатольевна

Рецензент
(к.г.н., доцент)



Хорошавин
Виталий
Юрьевич

г. Тюмень, 2018

Реферат

с. 55, рис. 18, таб. 11, библи. 50, приложение.

Целью данной работы было изучение природы органического вещества и его вклада в ионный состав природных вод.

В качестве задач были определены следующие: изучение литературных данных по строению, свойствам природных органических веществ и их роли в водных экосистемах; определение химического состава малых водоемов ЯНАО (ионный состав, содержание органического и минерального углерода, содержание гидрокарбонат-ионов); расчет содержания автохтонного и аллохтонного вещества в составе вод озер Западной Сибири и малых водоемов ЯНАО, сравнительный анализ данных, оценка антропогенного вклада в формирование состава вод; оценка вклада органического аниона в общий ионный состав природных вод, определение молекулярной массы эквивалента гумусовых кислот.

Исследования проб воды проводились следующими методами анализа: ионообменная хроматография, капиллярный электрофорез, спектрофотометрический метод анализа, элементный анализ, ВЭЖХ (гель-хроматографическое фракционирование).

В результате работы была определена природа органического вещества в водоемах Западной Сибири и ЯНАО. Дана оценка антропогенного воздействия на формирования состава природных вод. Определен химический состав малых водоемов ЯНАО. Рассчитана молярная масса эквивалента гумусовых кислот и выведена формула для расчета содержания органического аниона.

Ключевые слова: аллохтонное вещество, автохтонное вещество, органический углерод, гуминовые вещества, гумусовые кислоты, фульвокислот.

Содержание

Список принятых сокращений	5
Введение.....	6
1. Литературный обзор.....	8
1.1. Общая характеристика химического состава природных вод.....	8
1.1.1. Ионный состав вод.....	8
1.1.2. Основные факторы формирования химического состава вод.....	9
1.1.3. Химический состав природных вод Западной Сибири.....	10
1.2. Минеральный углерод в природных водах.....	12
1.2.1. Карбонатная буферная система природных вод.....	12
1.3. Органическое вещество в природных водах.....	15
1.3.1. Строение органических веществ в природных водах.....	15
1.3.2. Участие органических веществ в формировании кислотно-основной буферной системы.....	19
1.3.3. Участие органических веществ в процессах комплексообразования в природных водах.....	20
2. Экспериментальная часть.....	23
2.1.1. Средства измерений.....	23
2.1.2. Вспомогательные материалы.....	23
2.1.3. Реактивы.....	24
2.2. Определение анионного состава методом ионной хроматографии.....	24
2.3. Определение цветности методом фотометрического анализа.....	25
2.4. Определение содержания минеральных и органических форм углерода.....	26
2.5. Определение массовой концентрации гидрокарбонат-ионов.....	27
2.6. Гель-хроматографический анализ.....	28
3. Обсуждение результатов.....	30
3.1. Характеристика объектов исследования.....	30

3.2. Характеристика природы растворенного органического вещества.....	34
3.3. Данные по молекулярным массам природных кислот.....	40
3.4. Определение молярной массы эквивалента гумусовых кислот.....	44
Выводы.....	51
Список литературы.....	52

Список принятых сокращений

ГВ – гуминовые вещества

ГК – гумусовые кислоты

ЗС – Западная Сибирь

ММР – молекулярно-массовое распределение

ОВ – органическое вещество

ПО – перманганатная окисляемость

РОВ – растворенное органическое вещество

ТМ – тяжелые металлы

ФК – фульвокислоты

ЯНАО – Ямало-Ненецкий автономный округ

Введение

Органические вещества являются важной составляющей природных вод, определяющей способность экосистем к самовосстановлению и их буферные свойства. Благодаря образованию органического вещества обеспечиваются пищевые потребности живых организмов, органическое вещество способствует миграции химических элементов в водной среде и во многом определяет качество воды. Органические соединения связывают биотическую и абиотическую части экосистем, осуществляя непрерывный обмен вещества и энергии в природе. Из этих соединений построены клетки всех живых организмов. Органические вещества природных вод являются продуктами жизнедеятельности одних представителей биоты и пищевыми субстратами для других.

Важным представителем органического вещества являются гуминовые вещества. Они составляют один из самых обширных резервуаров органического углерода, образуясь в результате распада отмерших организмов. К фундаментальным свойствам гуминовых веществ относятся нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность молекулярных масс. В силу указанных свойств, существуют различные методологические подходы к определению структурных и молекулярно-массовых характеристик гуминовых веществ. Разработка таких подходов представляет собой весьма актуальную задачу. Гуминовые вещества определяют цветность природных вод, вкусовые качества питьевой воды, в силу своей исключительной реакционной способности и адсорбционной активности могут вступать во взаимодействие с тяжелыми металлами и другими загрязняющими веществами техногенного происхождения. Поэтому необходимо изучение состава органических веществ природного происхождения в природных водах.

Цель работы: изучение природы органического вещества и его вклада в ионный состав природных вод.

Задачи:

1. Изучение литературных данных по строению, свойствам природных органических веществ и их роли в водных экосистемах;
2. Определение химического состава малых водоемов ЯНАО (ионный состав, содержание органического и минерального углерода, содержание гидрокарбонат-ионов);
3. Расчет содержания автохтонного и аллохтонного вещества в составе вод озер Западной Сибири и малых водоемов ЯНАО, сравнительный анализ данных, оценка антропогенного вклада в формирование состава вод;
4. Оценка вклада органического аниона в общий ионный состав природных вод, определение молекулярной массы эквивалента гумусовых кислот.

1. Литературный обзор

1.1. Общая характеристика химического состава природных вод

1.1.1. Ионный состав вод

Большое количество данных о химическом составе природных вод подтолкнуло исследователей к систематизации имеющихся сведений по их химическому составу. Такие ученые как: Ф. Гофман, 1703; И.П. Фальк, 1787; И.Г. Георги, 1798; В.М. Севергин, 1809; Г.И. Гесс, 1825; Э.Х. Ленц, 1851; И. Зееген, 1862; Фрезениус, 1876; Л. Бертенсон, 1882; А. Добре, 1887; К. Тан, 1890; Ч. Пальмер, 1916; М. Вальс, 1917; Е. Бартоу, 1918; А.П. Герасимов, 1920; В.А. Александров, 1932; В.И. Вернадский, 1933; С.А. Зернов, 1934; С.А. Щукарев, 1934; М.Г. Валяшко, 1935; Р. Штумпер, 1935; Н.М. Книпович, 1938; П.Ф. Мартынок, 1940; О.А. Алекин, 1945; С.А. Дуров, 1949; Г.А. Максимович, 1949 и более поздние, предлагали свои классификации природных вод [1].

В.И. Вернадским было описано 485 видов природных вод. Классификация Владимира Ивановича Вернадского не получила широкого распространения, но многие ее положения применяются для изучения подземных вод [2].

Несмотря на то, что предлагалось большое количество классификаций природных вод, универсальной так и не нашлось. Была необходима систематизация данных, которая учитывала бы все характерные черты условий формирования химического состава всех вод и учитывала весь комплекс растворенных веществ. Наиболее оптимальной оказалась классификация О.А. Алекина.

О.А. Алекин включил в классификацию два принципа: преобладающих ионов и соотношение между ними. Преобладающие ионы – наибольшее относительное содержание. Основные классы вод по доминирующему аниону: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные. Также выделяют группы вод, которые делятся по доминирующему катиону: кальциевую, магниевую и натриевую. В зависимости от соотношения между ионами, каждую группу делят еще на четыре типа вод [3].

Существует классификация по величине минерализации вод, т.е. по сумме найденных в воде ионов. Согласно данной классификации, можно выделить следующее деление вод по величине минерализации (табл. 1.1.):

Таблица 1.1.

Классификация вод по величине минерализации [4]

Содержание солей, г/л	Наименование вод
Менее 0,2	Ультрапресные
0,2-0,5	Пресные
0,5-1,0	С относительно повышенной минерализацией
1-3	Солоноватые
3-10	Соленые
10-35	С повышенной соленостью
35-50	Переходные к рассолам
50-400	Рассолы

1.1.2. Основные факторы формирования химического состава вод

Среди факторов, которые определяют формирование химического состава природных вод, выделяют главные и вторичные, прямые и косвенные. Прямые оказывают непосредственное влияние на состав воды (почва, горные породы); косвенные факторы действуют опосредованно, т.е. с помощью прямых факторов. Основные факторы устанавливают состав воды, т.е. способствуют формированию вод определенно гидрохимического режима. Вторичные факторы включают те, которые способствуют появлению компонентов в воде, которые дают определенному типу воды некоторые особенности, но тип воды не изменяется.

А.М. Никаноров выделил группы факторов формирования поверхностных вод по природе воздействия. Они включают: физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почва); геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия); физико-химический (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия,

смешение вод и катионный обмен); биологические (деятельность растений и живых организмов); искусственные, или антропогенные (все факторы, имеющие отношение с деятельностью человека). От сочетания и проявления вышеперечисленных факторов зависит характер формирования природных вод. Их роль для поверхностных и грунтовых вод отличается. Например, физические, географические и биологические факторы оказывают большее влияние на состав поверхностных вод и вторичны к формированию грунтовых вод.

О.А. Алекин определил главные особенности рек, зависящие от химического состава речной воды и ее гидрохимического режима. Они включают: 1) быстрое изменение воды в русле; 2) формирование водного состава в большинстве поверхностных слоев земной коры; 3) сильную зависимость водного режима рек от климатических и погодных условий; 4) хорошее взаимодействие воды с атмосферой; 5) интенсивное воздействие на воду организмов растений и животных. Согласно этим особенностям воды рек характеризуются низкой минерализацией, быстрой изменчивостью состава под влиянием гидрометеорологических условий и постоянного присутствия в воде газов атмосферного происхождения [3].

1.1.3. Химический состав природных вод Западной Сибири

В данном разделе представлена подробная характеристика водных экосистем по химическому составу Тюменского региона.

Согласно данным, приведенным в [5], в водоемах ЗС содержатся все главные ионы NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- , $\text{C}_{\text{орг}}$, HCO_3^- . В работе [6] приведены данные по озерам ЗС за 2011 и 2012 годы. В озерах, обследованных в 2011 году, в составе катионов преобладает кальций, а в составе анионов – гидрокарбонаты. В озерах, которые были обследованы в 2012 году, наблюдается снижение доли этих ионов и увеличивается доля натрия и хлоридов. Доля сульфатов и нитратов невелика во всех озерах.

Рассмотрим основные ионы минерализации озер ЗС по природным зонам.

Озера данных природных зон ЗС характеризуются невысокой степенью минерализации вод. В них преобладают гидрокарбонат-ионы. Na^+ и в минимальных количествах содержится Ca^{2+} . Воды зон тундры – лесотундры, по классификации О.А. Алекина, относятся к гидрокарбонатно-кальциевым озерам. Доля гидрокарбонатно-натриевых и хлоридно-натриевых типов озер значительно меньше.

В таежных озерах преобладают ионы HCO_3^- , Ca^{2+} и Na^+ . По классификации А.О. Алекина большая часть озер северной тайги относится к гидрокарбонатно-кальциевому типу. Значительно меньше доля гидрокарбонатно-натриевых, хлоридно-натриевых, хлоридно-кальциевых озер. К сульфатно-натриевому типу вод относится всего лишь одно озеро. Среди озер средней тайги наиболее распространены пресные. Высока доля хлоридно-кальциевых и хлоридно-натриевых типов вод, существенно меньше доля гидрокарбонатно-кальциевых озер.

В лесостепных водоемах среди катионов преобладают Na^+ , среди анионов – гидрокарбонаты. Воды являются высокоминерализованными.

1.2. Минеральный углерод в природных водах

1.2.1. Карбонатная буферная система природных вод

Угольная кислота - растворенный углекислый газ, гидрокарбонат- и карбонат-ионы являются минеральными формами углерода. Карбонаты и гидрокарбонаты – кислотно-основные компоненты природных вод. Они играют главную роль в устойчивости вод к поступлению кислот.

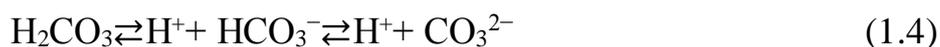
Все водоемы содержат различное количество диоксида углерода. При рН выше 8,5 количество CO_2 настолько низкое, что им чаще всего пренебрегают. Углекислый газ появляется в водоемах в результате различных биохимических процессов окисления органического вещества, которые происходят и в воде, и в почвах, и в илах, с которыми вода соприкасается и пропорциональна содержанию $\text{C}_{\text{орг}}$ и O_2 . Углекислый газ содержится в воде в виде растворенных молекул CO_2 , около 1% двуокиси углерода взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты:



Потребление поступающего из атмосферы или других источников углекислого газа в водных системах происходит посредством связывания CO_2 в процессах фотосинтеза зеленых растений и хемосинтеза с участием микробов. Водоросли являются основными производителями первичного органического вещества в водоемах. Возврат углерода в атмосферу в виде CO_2 или в литосферу в виде карбонатных соединений возможен двумя путями. Первый путь является самым простым: он осуществляется в процессе дыхания организмов и окисления отмершей биоты атмосферным или растворенным кислородом до CO_2 и H_2O (минерализация). Самый трудный путь основан на промежуточном осаждении углерода в составе гуминовых веществ (гумификация) и последующем более медленном их окислении с образованием CO_2 .

В поверхностных водах суши образуется карбонатная система, баланс которой можно описать следующим образом [7, 3]:





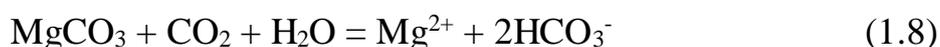
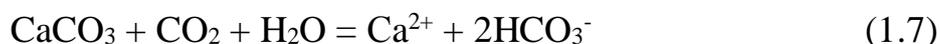
Образование CO_2 за счет разложения органического вещества можно представить в виде:



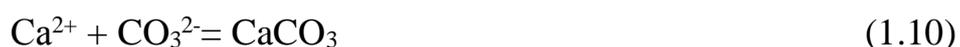
Все компоненты системы находятся в равновесии. Таким образом, излишнее поступление органического углерода может привести к нарушению экологической стабильности водоемов. Пересыщение природных вод CO_2 будет возрастать по мере увеличения содержания органического вещества, что в свою очередь приведет к увеличению его эмиссии в атмосферу. Соответственно, природные (склонность к заболачиванию) и антропогенные факторы могут привести к нарушению экологической устойчивости водоемов.

Величина pH влияет на соотношение компонентов. К примеру, при pH 4,5 и ниже из компонентов карбонатного баланса в воде присутствует лишь свободная углекислота. В интервале pH 6-10 ионы гидрокарбоната являются основными типами производных угольной кислоты. При pH более 10,5 основными формами угольной кислоты являются карбонатные ионы [8].

Гидрокарбонат- и карбонат- ионы поступают в поверхностные воды в основном в результате процессов химического выветривания и растворения карбонатных пород, например:



Небольшая доля гидрокарбонатов поступает с атмосферными осадками и грунтовыми водами. Гидрокарбонат- и карбонат- ионы выносятся в водоемы со сточными водами от различных промышленных предприятий. По мере накопления гидрокарбонатных и особенно карбонатных ионов последние могут выпадать в осадок:



Так как содержание диоксида углерода и угольной кислоты в воде определить трудно, то для расчетов суммарное содержание этих компонентов принимают за концентрацию свободной угольной кислоты. Приблизительно 1% растворенного диоксида углерода образует угольную кислоту. Расчет содержания свободной угольной кислоты ведется на гидрат диоксида углерода ($\text{CO}_2\text{своб.}$) [9, 10]. Ниже представлено выражение для константы кислотности свободной угольной кислоты:

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3\text{своб.}] = K_{a1}^* \cdot K_T = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \quad (2.13)$$

При 25°C $K_{a1} = 4,27 \cdot 10^{-7}$.

Гидрокарбонат-ион подвергается дальнейшему гидролизу по реакции:



$$K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCO}_3^-] \quad (1.12)$$

При 25°C $K_{a2} = 4,68 \cdot 10^{-11}$ [11].

В поверхностных водах необходимо также учитывать баланс:



Концентрация минерального углерода ($[\text{C}_{\text{мин}}]$, моль/л) в поверхностных водах зависит от состава карбонатной системы и равно сумме равновесных концентраций (моль/л) всех компонентов карбонатной системы:

$$[\text{C}_{\text{мин}}] = [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (1.14)$$

Получим:

$$[\text{C}_{\text{мин}}] = [\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot (1 + K_T + K_{a1} / [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2} / [\text{H}_3\text{O}^+]^2). \quad (1.15)$$

Тогда $[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ можно рассчитать по формуле:

$$[\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{C}_{\text{мин}}] / (1 + K_T + K_{a1} [\text{H}_3\text{O}^+] + K_{a1} K_{a2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2), \quad (1.16)$$

Оценка состояния карбонатной системы природных вод имеют большое практическое значение. Она позволяет объяснить многие процессы формирования химического состава природных вод и оценить так называемые агрессивные свойства исследуемой природной воды относительно искусственно созданных водохозяйственных сооружений. В соответствии с литературными данными большая часть озер Западной Сибири пересыщена по отношению к атмосферному CO_2 .

1.3. Органическое вещество в природных водах

1.3.1. Строение органических веществ в природных водах

Органическое вещество природных вод – это совокупность истинно растворенных и коллоидных веществ органических соединений. По происхождению органические вещества природных вод делятся на две большие группы. К первой группе относятся вещества, которые поступают извне (с водосбора) – аллохтонное вещество – окрашенный гумус. Аллохтонное вещество поступает с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Вторая группа веществ образуется в самом водоеме в результате вымывания водой из почв, разложения живых организмов. Это вещество называется автохтонное вещество – бесцветный гумус [3].

Биохимический синтез гумусовых веществ осуществляется в результате взаимодействия аминокислот и углеводов по меланоидиновому механизму. Происходит ферментативное окисление ароматических соединений (полифенолов и лигнина) и образуются хиноны и семихиноновые радикалы, которые реагируют с аминогруппами полипептидов, аминокислот и меланоидинов.

Авторы [10] показывают, что ГВ состоят из фульвокислот и гуминовых кислот. Гуминовые кислоты – высокомолекулярные соединения, которые состоят из циклических, ароматических и гетероциклических компонентов и ряда функциональных групп (фенолгидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и др.). Фульвокислоты – высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот, но с меньшим числом атомов углерода и более выраженными кислотными свойствами (рис.1.1.) [11]. ГК и ФК содержат различное количество основных элементов (углерод, кислород, водород, азот, серу). В структуру ФК входят кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные и карбонильные группы, фенольные и спиртовые гидроксилы, енольные, хиноидные, лактонные и эфирные группировки. В составе молекул

фульвокислот содержится (в вес.%): С 40 – 52; Н 4 – 6; О 40 – 48; N 2 – 6 (рис. 1.1.). Существуют различные методы определения молекулярной массы ФК, в зависимости от метода определения ММ варьируется от 170 до 80000 а.е.м. [12, 13].

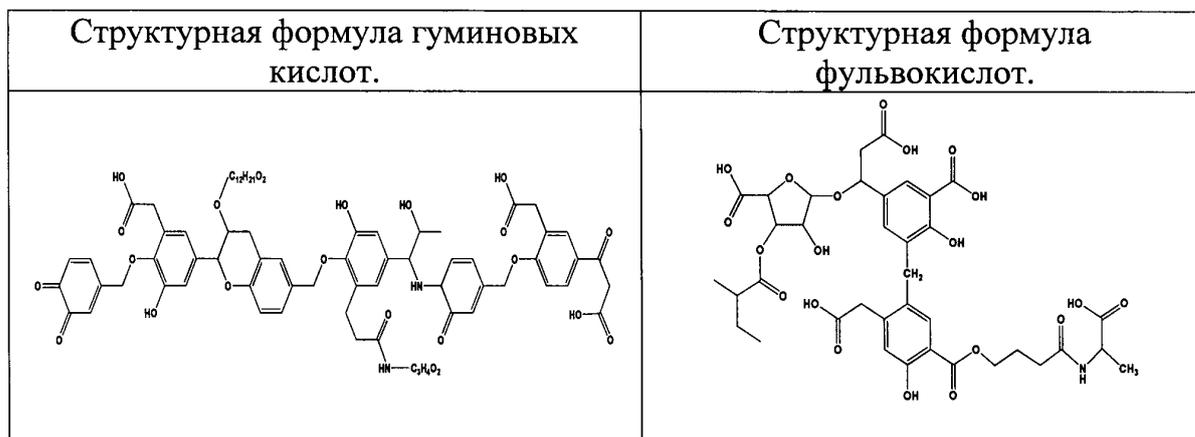


Рис.1.1. Структурные формулы гуминовых и фульвокислот

Гуминовые кислоты обладают сильной кислотностью. Они играют большую роль в формировании химического состава природных вод. Гуминовые кислоты наряду с диоксидом углерода придают воде свойства агрессивности к горным породам и не только к карбонатным.

Гуминовые кислоты и фульвокислоты определяют цветность природных вод. Цветность поверхностных вод на 80% зависит от присутствия гуминовых кислот. Данный факт связывают с увеличением степени ароматичности при переходе от фульвокислот к гуминовым кислотам [14]. Гуминовые вещества оказывают влияние на вкусовые качества питьевой воды. Благодаря высокой реакционной способности и адсорбционной активности гумусовые вещества могут взаимодействовать с тяжелыми металлами и другими загрязняющими веществами техногенного происхождения [15, 16].

Высокая концентрация органического вещества наблюдается в болотных водах и реках с болотным питанием, а также встречается в грунтовых водах, связанных с нефтяными месторождениями. Еще более высокие концентрации могут быть найдены в природных водах, загрязненных

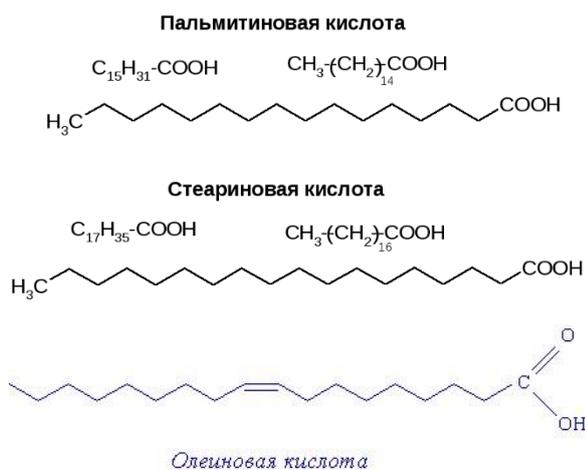
промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами. Незагрязненные природные воды обычно содержат мало органических веществ [3]. В современных условиях в составе органических веществ поверхностных вод увеличивается доля техногенной составляющей, что существенно влияет на качество вод [17].

К автохтонным веществам относятся углеводы, липиды, жиры, аминокислоты. Ниже приведена краткая характеристика этих веществ, приведенная в литературных источниках.

Углеводы – это группа органических соединений, которая объединяет моносахариды, их производные и продукты конденсации – олигосахариды и полисахариды. В воде углеводы образуются в результате прижизненных выделений водными организмами и их посмертного разложения. Растворенные углеводы в значительном количестве поступают в водоемы в результате вымывания их из почв, торфяников, горных пород, с атмосферными осадками, со сточными водами пищевой промышленности.

В поверхностных водах углеводы находятся в растворенном и взвешенном состоянии в виде свободных редуцирующих сахаров (смесь моно-, ди- и трисахаридов) и сложных углеводов.

Жиры представляют собой полные сложные эфиры глицерина и жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, олеиновой).



Жиры являются результатом метаболизма растительных и животных организмов и их посмертного разложения. Также жиры образуются при фотосинтезе и биосинтезе и входят в состав внутриклеточных и резервных липидов. Высокое содержание жиров наблюдается в связи с высокой антропогенной нагрузкой. Содержание жиров понижается в следствии их ферментативного гидролиза и биохимического гидролиза. Жиры находятся в поверхностных водах в растворенном, эмульгированном и сорбированном взвешенными веществами и донными отложениями состояниях.

Липиды водорослей в основном представлены сложными эфирами жирных кислот (рис. 1.2.).

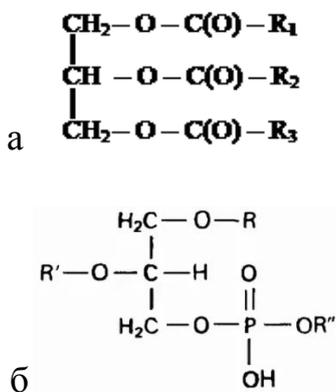


Рис. 1.2. Структурные формулы а) триацилглицерид; б) фосфолипид

Липиды и углеводы представляют собой соединения молекулярной природы, не обладают кислотно-основными свойствами. В структуре этих веществ отсутствуют хромофорные группы, поэтому они практически не влияют на цветность вод. Способны принимать участие в процессах комплексообразования с тяжелыми металлами, снижая при этом их токсичность. Кислотно-основными свойствами среди веществ автохтонного происхождения обладают аминокислоты.

1.3.2. Участие органических веществ в формировании кислотно-основной буферной системы

Гумусовые кислоты – важнейшие природные комплексообразующие вещества. Они присутствуют в водах, почвах, донных осадках – там, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Гумусовые кислоты образуют прочные соединения с ионами металлов, чем определяется их глобальная геохимическая роль.

Вещества кислотного характера поступают в водоемы в основном с болотными водами, которые содержат значительное количество гумусовых кислот. Гумусовые кислоты имеют низкое значение рН. Значимость гумусовых кислот в процессах закисления двояка. С одной стороны, наличие гумусовых кислот способствует понижению рН природных вод, с другой стороны – анионы гумусовых кислот могут связывать поступающие извне протоны и тем самым увеличивать буферную способность [18].

Функциональные группы гуминовых веществ распределены по молекулам неравномерно. Гуминовые вещества являются полифункциональными, т.к. содержат большое количество функциональных групп. Кислотные свойства, способность образовывать органоминеральные соединения связаны с наличием этих функциональных групп. Согласно данным [19] ароматические и гетероциклические компоненты гуминовых кислот составляют 50–60 %, углеводные – 25–30 %, функциональные группы – 10–25 %.

Карбонаты и гидрокарбонаты представляют большую значимость в определении буферных свойств природных вод. Именно поэтому сопоставляют силу ГК с угольной кислотой. Угольная кислота имеет две константы кислотности, которые существенно различаются между собой $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1 = 6.35$) и $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$ ($pK_2 = 10.3$) [20]. Фенольные и другие гидроксильные группы, связанные с углеродной частью ГК, проявляют свойства слабых кислот, близкие к кислотности угольной кислоты по второй ступени (pK_a около 10). Также в составе гумусовых кислот выделяют

функциональные группы, которые проявляют свойства значительно более сильных кислот, чем угольная по первой ступени (pK_a около 2.5- 4.5). К ним относятся карбоксильные группы, связанные с ароматическими и алифатическими радикалами. Помимо кислотных групп гумусовые кислоты содержат аминогруппы, атомы серы, другие гетеро атомы полисахариды и протеины, и потому способны проявлять амфотерные свойства.

1.3.3. Участие органических веществ в процессах комплексообразования в природных водах

Пресноводные экосистемы обладают буферной емкостью к тяжелым металлам. Это показатель, характеризующий долю металла, которая не нарушает естественное функционирование всей водной экосистемы. Тяжелые металлы влияют на развитие и функционирование водных организмов как растительного, так и животного происхождения [21, 22]. ОВ природных вод способно связываться с поступающими тяжелыми металлами, что снижает их токсичные свойства [23].

Большое количество факторов оказывает влияние на комплексообразующие свойства гумусовых веществ. А именно, структурные (функциональные) особенности; мезомерные и индуктивные эффекты макромолекул; кислотнo-основные особенности, молекулярно-массовое распределение; соотношение между фульвокислотами и гуминовыми кислотами; общие физические и химические параметры системы и т.д. [24].

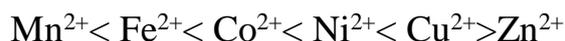
Металлические комплексы с РОВ поверхностных вод в большинстве случаев – координационные соединения хелатного типа. Такие комплексы имеют низкую токсичность или вовсе нетоксичны [23]. Детоксикация ТМ связана с уменьшением биологической и химической активности металлов в комплексах с растворенным органическим веществом. К примеру, известно, что железо (II) в комплексах с фульвокислотами связано настолько прочно, что не окисляется до железа (III) при наличии в воде растворенного кислорода.

При добавлении гуминовых кислот в водоемы происходит снижение токсичности меди за счет ее связывания в комплекс [25].

ФК – наиболее распространенный компонент растворенного органического вещества. В водоемах с высоким содержанием гумусовых веществ, прежде всего фульвокислот, тяжелые металлы находятся в составе нетоксичных комплексов. Помимо гумусовых веществ, в процессе комплексообразования участвуют и другие органические соединения. Так например, велика роль экзометаболитов водной биоты [26]. У этих веществ высокая комплексообразующая способность. Они способны к детоксикации металлов. Чем выше прочность связывания металла в комплексы с растворенным органическим веществом, тем больше вероятность снижения его токсичности для водных организмов.

В ходе изучения водных объектов, модельных экспериментов и математических вычислений выделяют ряды активности металлов. В соответствии с принципом ЖМКО жесткие кислоты преимущественно формируют комплексы с жесткими основаниями, а мягкие кислоты - с мягкими основаниями. [27, 28]. Карбоксилат- и фенолят-ионы занимают промежуточное положение между жесткими и слабыми основаниями и способны формировать комплексы разной устойчивости с ионами металлов, являющимися как жесткими, так и мягкими кислотами.

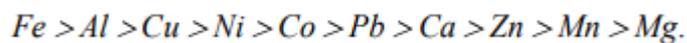
Для металлических ионов металлов, которые занимают промежуточное положение между жесткими и мягкими кислотами, стабильность комплексов с карбоксилат- и фенолят-ионами будет значительно выше и должна изменяться в следующем порядке:



В работе [29] указан следующий ряд, на основании экспериментов: $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} = \text{Cu(II)} = \text{Cr(III)} = \text{Al(III)} = \text{Pb(II)} = \text{Fe(II)} = \text{Hg(II)}$
В литературном источнике [30] были рассмотрены степени связывания ионов металлов с гумусовыми веществами вод и выявлен другой ряд:

$Sr(II) < Cr(III) < Mn(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II) < Al(III) < Cu(II) < Fe(III)$. Ряд

активности, приведенный в работе [31]:



Рассмотрим процесс комплексообразования природных водах зон северной тайги и лесостепи Тюменской области.

Большая часть щелочноземельных металлов, которая содержится в водоемах *лесостепной* зоны, связана в карбонатные комплексы. Больше чем 100 мкг/л ионов Fe(III) и Al(III) содержится в водоемах лесостепной зоны. Низкое содержание ионов Cu, Zn и Pb обуславливают преимущественно акваионный тип миграции металлов.

В водах *северной тайги* металлы содержатся в ионной форме. Низкое содержание щелочноземельных металлов и высокая концентрация алюминия и железа способствуют низкому взаимодействию ионов кальция и магний с гумусовыми веществами. Отмечено, что ионы железа хорошо взаимодействуют с гумусовыми веществами.

Кадмий в природных водоемах зоны северной тайги и степей находится в ионной форме. Комплексообразование ионов никеля в количествах гумуса более 10 мгО/л достигает 70%, что связано с невысокой конкуренцией за гумусовые вещества в данном объекте. Марганец (II) в природных водоемах Тюменской области находится в ионной форме. Это обстоятельство можно объяснить невысокими константами устойчивости комплексов и малым содержанием металлов. Хром (III) в природных объектах находится преимущественно в виде гидроксокомплексов и почти не образует соединений с гумусовыми веществами вод [32].

2. Экспериментальная часть

2.1.1. Средства измерений

pH-метр/иономер/АНИОН 4100 (измерительный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорид серебряный);

кондуктометр/АНИОН 4100 (платиновые электроды);

спектрофотометр КФК–2;

элементный анализатор vario TOC, Elementar;

ионный хроматограф «Dionex ICS 2100».

2.1.2. Вспомогательные материалы

Весы технические лабораторные любого типа 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.

Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,0001 г.

Фильтры обеззоленные бумажные «синяя лента» (диаметром 13-15 см) ТУ 6-09-1678.

Стаканы стеклянные вместимостью 25, 50, 100, 250 см³ ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 50 см³, 100 см³, 500 см³, 1000 см³ ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные вместимостью 5 см³, 10 см³, 20 см³ ГОСТ 29169-91.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 25 см ГОСТ 29227.

Электроплитка бытовая ГОСТ 14919-83.

Цилиндр мерный по ГОСТ 1770 вместимостью 25, 75, 250, 500, 1000 см³.

Виалы полиэтиленовые с фильтрующими крышками.

Дозаторы с варьируемым объемом 0,5 - 5 см³ по ГОСТ 28311.

Воронки стеклянные диаметром 50 мм, 90 мм ГОСТ 25336-82.

Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

2.1.3. Реактивы

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.
Вода бидистиллированная, ГОСТ 6709-72.
Кислота соляная, ГОСТ 3118-77.
Кислота азотная, ГОСТ 4461-77.
Кислота серная, ГОСТ 4204-77.
Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77.
Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-89.
Калий хлористый (хлорид калия) ГОСТ 4234-77, х.ч.
Бромид натрия, ГОСТ 4169.
Спирт этиловый, ГОСТ 18300.
Гидрофосфат натрия, ГОСТ 11773.

2.2. Определение анионного состава методом ионной хроматографии

Определение выполняется на основе ПНД Ф 14.2:4.176-2000 «Количественный химический анализ вод. Методика определения содержания анионов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, бромид- и йодид-ионов) в природных и питьевых водах методом ионной хроматографии» с использованием ионного хроматографа «Dionex ICS 2100».

Содержание анионов определяют методом ионной хроматографии, в качестве детектора используют кондуктометр. Многокомпонентную смесь ионов разделяют на колонках, которые заполнены сорбентами, в состав которых входят ионогенные группы специфичные по отношению к анионам. Подавительную колонку используют для получения полезного сигнала. Градуировка ионохроматографической системы осуществляется с помощью ГСО растворов соответствующих ионов.

Содержание каждого компонента в анализируемой пробе определяют путем сравнения высоты пика аниона, содержащегося в градуировочном растворе с высотой пика соответствующего аниона в анализируемой смеси и идентификацией по временам удерживания каждого аниона.

Диапазоны измерения массовых концентраций нитрат-, нитрит-, сульфат-, фосфат-, фторид- и хлорид-ионов значения показателя точности, повторяемости измерений приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Диапазоны измерения массовых концентраций, значения показателя точности, повторяемости измерений

Наименование катиона	Диапазон измерения	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $(P = 0,95) \pm \Delta, \%$
Нитрит-ионы	От 0,500 до 1000	10	15
Нитрат-ионы	От 1,60 до 1000	10	15
Хлорид-ионы	От 0,200 до 1000	10	15
Фторид-ионы	От 0,100 до 5,00	10	15
Сульфат-ионы	От 1,00 до 1000	10	15
Фосфат-ионы	От 1,00 до 1000	10	15

2.3. Определение цветности методом фотометрического анализа

Цветность воды определяется сравнением с растворами специально приготовленной шкалы цветности и выражается в градусах цветности этой шкалы. Для приготовления растворов хром-кобальтовой шкалы готовят растворы. В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят ГСО цветности водных растворов объемом, значения которого приведены в таблице 2.2., и доводят до метки раствором серной кислоты.

Таблица 2.2.

В градусах цветности хром-кобальтовой шкалы

Поправочное значение	Шкала цветности									
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	
1	6	3	4	5	6	7	8	10		

Для установления градуировочной зависимости измеряют оптическую плотность в оптических кюветах толщиной поглощающего слоя 5 или 10 см относительно дистиллированной воды (холостая проба).

Для фильтрации анализируемой воды используют мембранный фильтр. Измеряют оптическую плотность проб, для хром-кобальтовой шкалы цветности, в тех же кюветах, которые использовали при построении градуировочной зависимости относительно дистиллированной воды (холостая проба).

При цветности более 70 градусов цветности, исходную пробу воды разбавляют дистиллированной водой и регистрируют объем исходной пробы до разбавления V_n (см³) и объем разбавленной пробы воды V_p (см³).

Градусы цветности рассчитывают по формуле:

$$y = KDF_p \quad (2.1)$$

где K - коэффициент градуировочной характеристики; D - значение оптической плотности; F_p - коэффициент разбавления, если пробу анализируемой воды разбавляли. Без разбавления F_p принимают равным 1.

2.4. Определение содержания минеральных и органических форм углерода

Общий органический углерод (Totalorganiccarbon, ТОС) – количество углерода, входящего в состав органических соединений, часто используется как неспецифический показатель качества воды или ее чистоты.

В режиме анализа ТИС/ТС, сначала в барботёр инжeksiруется кислота (1% H_3PO_4), затем образец, содержащийся в образце ТИС освобождается в виде CO_2 и определяется на инфракрасном детекторе. Вторая аликвота образца инжeksiруется прямо в трубку сжигания и производится определение ТС. ТОС вычисляется по разности ТС-ТИС.

Для установления градуировочной зависимости, анализируют четыре градуировочных раствора в порядке возрастания содержания общего и неорганического углерода. Коэффициенты корреляции для всех калибровочных зависимостей $R^2=0,99$. Метрологические свойства методики приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Метрологические характеристики методики определения углерода

Диапазон измеряемой массовой концентрации общего органического углерода, мг/л	Показатель точности $\pm\Delta, \%$
От 1 до 5	28
От 5 до 50	20
От 50 до 250	14
От 250 до 1000	8

2.5. Определение массовой концентрации гидрокарбонат-ионов

В стакан емкостью 150 см^3 отбирают пипеткой объем анализируемой воды в соответствии с табл. 2.4. Если необходимо, то доводят объем пробы до 100 см^3 дистиллированной водой. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку с перемешивающим элементом, опускают электроды и титруют при перемешивании раствором соляной кислоты $0,05$ или $0,02$ моль/ дм^3 эквивалента из микробюретки до рН 4,5.

Повторяют титрование и, если расхождение между параллельными титрованиями не более $0,02 \text{ см}^3$ за результат принимают среднее значение объема раствора соляной кислоты. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Таблица 2.4.

Рекомендуемые объемы проб воды и концентрации раствора соляной кислоты в зависимости от концентрации гидрокарбонатов

Концентрация гидрокарбонатов, мг/дм ³	50	50 - 200	200 - 400	400
Рекомендуемый объем пробы, см ³	100	100	50	5
Концентрация титранта, моль/дм ³ эквивалента	0,02	0,05	0,05	0,05

Содержание гидрокарбонатов в анализируемой пробе X , мг/дм³, находят по формуле:

$$X = \frac{1,1 \cdot 61,02 \cdot V_k \cdot C_k \cdot 1000}{V} \quad (2.2)$$

где C_k – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³ эквивалента; V_k – объем раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³; V – объем анализируемой пробы воды, взятой для определения, см³; 61,02 – молярная масса эквивалента HCO_3 , г/моль.

2.6. Гель-хроматографический анализ

Гель-хроматографическое фракционирование гумусовых кислот проводили на хроматографе Agilent 1100. Система включала в себя ВЭЖХ насос, автосемплер, алюминиевую колонку ($D=12$ мм, $L=20,4$ см), УФ-детектор, плату АЦП для регистрации аналитического сигнала и регистрирующий компьютер. Колонку заполняли гелем «Тоуорpearl» TSK HW-55S (Toso-Наас, Япония).

Для гель-хроматографического фракционирования препаратов гумусовых кислот в работе использовали восемь элюентов. Их составы приведены в табл. 2.5., расчет навесок проводили в соответствии со справочными данными [40]. Соответствующие навески компонентов элюента растворяли в дистиллированной воде высокой степени очистки. Затем в течение 45 минут дегазировали под вакуумом с помощью водоструйного

насоса. Метанол добавляли в элюент после дегазации. Для подавления роста микрофлоры на 2 л элюента каждый раз добавляли по 0,3 г азиды натрия.

Проба объемом 1 мл автоматически отбиралась и поступала в систему, затем проходила через колонку и на выходе из нее детектировалась. Аналитический сигнал регистрировали спектрофотометрически при $\lambda=254$ нм, чувствительность детектора составляла 0,01 у.е. от полной шкалы, скорость потока элюента – 1 мл/мин.

Таблица 2.5.

Состав элюентов, использованных в работе

Молярность и состав элюента	Na ₂ HPO ₄ ×12H ₂ O, г/л	KH ₂ PO ₄ , г/л	NaCl, г/л
pH 6,8			
0,01 ФБ	1,1	0,9	-
0,03 ФБ	3,0	2,5	-
0,03ФБ +5%(об.) MeOH	3,0	2,5	-
0,05 ФБ	5,4	4,5	-
0,03 ФБ +0,1 NaCl = 0,13	3,0	2,5	5,8
0,01 ФБ +0,05NaCl = 0,06	1,1	0,9	2,9
0,01 ФБ +0,1 NaCl = 0,11	1,1	0,9	5,8
pH 6,0			
0,03	0,7	3,3	

3. Обсуждение результатов

Глава изъята автором.

Список литературы

1. Широкова, В.А. Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее / В.А. Широкова // Вестник ТГУ, т.18, вып.3, 2013.
2. Вернадский, В.И. История минералов земной коры. / В.И. Вернадский. -Л: Госхимтех-издат, 1933. Т2. Ч.1.
3. Никаноров, А.М. Гидрохимия: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. /А.М. Никаноров. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444с.
4. Крайнов, С.Р.Гидрохимия. /С.Р. Крайнов, В.М. Швец. – М.: Недра, 1992.
5. Сванидзе, И.Г. Воздействие минерализованных пластовых вод на ландшафты речных долин южной тайги Западной Сибири (на примере юга Тюменской области): Автореф. дис. ... канд. геог. наук: 25.00.36 – Барнаул, 2015. – 155 с.
6. Кремлева, Т.А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам: Автореф. дис. ... канд. хим. наук ТюмГУ. – М., 2015. – 42 с.
7. Кремлева, Т.А. Оценка устойчивости малых озер севера Западной Сибири в отношении процессов закисления / Т.А. Кремлева, Л.П. Паничева, М.Н. Третьякова, Н.В. Морозова // Вестник Тюменского государственного университета. 2013. № 5. С. 22-33.
8. Хорн, Р. Морская химия. / Р. Хорн. - М.: Мир, 1972. - 400 с.
9. Гусева, Т.В. Справочные материалы /Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Заика, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин. -М. «Эколайн», 2000. – 87 с.
10. Шиян, Л.Н. Химия воды. Водоподготовка: Учебное пособие. /Л.Н. Шиян. – Томск: Изд во ТПУ, 2004. – 72 с.
11. Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А.Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко, под ред. Р.А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — 685 с.

12. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. / Д.С. Орлов, Л.К. Содовников, И.Н. Лазовская. М.: Высшая школа. 2002. – 100 с.
13. Орлов, Д.С. Биогеохимия./ Д.С. Орлов, О.С. Безуглова. – Р-н-Д.: Феникс, 2000. – 42 с.
14. Пономарева, В.В. Теория подзолообразовательного процесса. /В.В. Пономарева. - М. 1964. - С. 59-90.
15. Вялых, Е.А. Гумусовые вещества: образование, строение, анализ / Е.А. Вялых, С.А. Иларионов // Вестник Пермского Университета. Серия Химия. - Пермь: ПГУ, 2011. - № 1.
16. Тюрин, И.В. Органическое вещество почв и его роль. /И.В. Тюрин. -М.: Мир. 1965. 320 с.
17. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. . д-ра химич. наук. М.: Изд-во МГУ, 2000. 50 с.
18. Скопинцев, Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. Гос. океаногр. ин-та. / Б.А. Скопинцев. -Л.: Гидрометеоиздат, 1950. Вып. 17(29). 290 с.
19. Левшина, С.И. Содержание и динамика органического вещества поверхностных вод бассейна р. Амур и его геоэкологическое значение (на примере Среднеамурской низменности): Автореф. дис. ... к.г.н.: Спец. 25.00.36 – Хабаровск, 2006. – 138 с.
20. Oliver B.G., Thurmann E.M., Malcom R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. P. 2031-2035.
21. Мартынова, Н. А. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие / Н. А. Мартынова. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.
22. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 2000, 290 с.

23. Мур, Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: пер. с англ. / Дж. В. Мур, С. Рамамурти. - М.: Мир, 1987. 286с.
24. Forstner, U., Wittmann, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment, Berlin; New York: Springer-Verlag, 1979. 486 p.
25. Веницианов, Е.В. Тяжелые металлы в природных водах. /Е.В. Веницианов, А.Г. Кочарян. – М.: ИВП РАН, 1994. С. 299–326
26. Попов, А.Н. Исследование трансформации соединений металлов в поверхностных водах /А.Н. Попов, О.В. Беззапонная // Водные ресурсы. – 2004. – Т. 31, № 1. – С. 46–50.
27. Линник, П.Н. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра) /П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // Гидробиол. журн. – 2001. – 37, № 5. – С. 98–112.
28. Пирсон, Р. Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания / Р. Дж. Пирсон //Успехи химии. 1971. т. 40. в. 7, с. 1259-82.
29. Гарновский, А.Д. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. / А. Д. Гарновский, А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Ростов-на-Дону: РГУ, 1986. - 272 с.
30. Моисеенко, Т.И. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы с арктического бассейна. / Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкин. Апатиты: Изд. Кольск. науч. центр, 1996. 345с.
31. Веницианов, Е.В. Математическая модель распространения в реке гетерофазных компонентов. / Е.В. Веницианов, Ж.Н. Кудряшова //Водные ресурсы. 1980. №2. С80-91
32. Schnitzer M., Khan S.U. Humic Substances in the Environment N.Y.: Marcel Dekker, 1972. 327 p
33. Дину, М.И. Влияние процессов комплексообразования гумусовых веществ на формы миграции металлов в природных водах зон северной тайги

и лесостепи Тюменской области / М.И. Дину, Т.И. Моисеенко, Т.А. Кремлева // Вестник Тюменского государственного университета. 2012а. № 12. С. 71-79.

34. Облучинская, Е.Д. Сезонные изменения содержания полисахаридов фукусовых водорослей Баренцева моря / Е.Д.Облучинская // Материалы конф. молод, уч. ММБИ. Мурманск: ММБИ КНЦ РАН. –2001. – С. 65-70

35. Коровкина, Н.В. Исследование состава бурых водорослей Белого моря с целью дальнейшей переработки / Н.В. Коровкина, Н.И. Богданович, Н.А. Кутакова // Химия растительного сырья. – 2007. – №1. – С. 59-64

36. Ефремова, Т.А. Лабильные органические вещества (углеводы, липиды и белки) в Онежском озере / Т.А. Ефремова, А.В. Сабылина, П.А. Лозовик // Труды Карельского научного центра РАН. – 2013. – № 6 – С. 96–104

37. Parsons, T.R. Suspended organic matter in seawater / T.R. Parsons // In M. Sears [ed.]: Progress in oceanography. – 1963. – V. 1. P. 203-239. Pergamon press.

38. Handa, N. Carbohydrate metabolism in the marine diatom *Skeletonema Costatum* / N. Handa // Mar. Biol. – 1969. – Vol. 4. – № 2. – P. 208-214.

39. Славинская, Г.В. Фульвокислоты природных вод / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2000. – 166 с.

40. Орлов, Д. С. Теоретические и прикладные проблемы химии гумусовых веществ / Д.С. Орлов // Итоги науки и техники: Почвоведение и агрохимия. Вып. 10. 1979.

41. Перминова, И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... д-ра химич. наук. М., 2000.

42. Пономарева, В.В. Теория подзолообразовательного процесса. /В.В. Пономарева. - М. 1964. - С. 59-90

43. Варшал, Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах / Г.М. Варшал // Проблемы аналитической химии. – 1977.–Т. 5. – С. 94–107.
44. Орлов, Д. С. Химия почв: учебник / Д. С. Орлов. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985. – С. 174–275.
45. Schnitzer M., Khan S. Humic substances in the environment. - New York: Marcel Dekker, 1972. - 327 p.
46. Смоляков, Б.С. Формы меди, кадмия и свинца в пресных водоемах на севере Западной Сибири / Б.С. Смоляков, В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т.7, № 6. С. 575—583.
47. Папина, Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналитический обзор / Т.С. Папина. ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. – Новосибирск, 2001. – 58 с. – (Сер. Экология. Вып. 62).
48. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л. Гидрометеоиздат. 1986. 270 с.
49. Варшал, Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов в связи с миграцией загрязняющих веществ в объектах внешней среды / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, И.С. Сироткина и др. // Органическая геохимия вод и поисковая геохимия. - М.: Недра, 1982. - С. 202-212
50. Perminova I.V., Frimmel F., Kudryavtsev A., Kulikova N., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. // Environ. Sci. Technol., 2003, V.37, P.2477-2485.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица 1

Содержание основных катионов в пробах малых водоемов ЯНАО, мг/дм³

№ пробы	K ⁺ мг/дм ³	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σкат
1	2	3	4	5	6
1	0,34	0,25	0,43	1,69	2,71
2	0,58	0,74	0,92	3,82	6,06
3	0,52	0,87	0,70	2,56	4,65
4	0,62	0,63	1,00	18,9	21,15
5	1,42	3,76	3,05	11,4	19,63
6	0,98	4,20	2,62	7,45	15,25
7	0,79	2,11	1,64	4,69	9,23
8	1,50	3,09	1,70	6,50	12,79
9	1,93	2,17	1,88	9,37	15,35
10	0,80	0,89	1,19	6,35	9,23
11	0,36	0,81	0,72	3,88	5,77
12	0,25	0,50	0,41	2,74	3,9
13	1,58	3,25	4,63	13,2	22,66
14	0,83	3,18	1,25	4,78	10,04
15	0,64	1,48	1,30	4,64	8,06
16	0,70	1,46	1,26	4,33	7,75
17	0,68	1,50	1,30	5,05	8,53
18	0,68	1,41	1,17	4,20	7,46
19	0,67	2,35	1,97	7,35	12,34
20	0,53	2,31	2,10	6,94	11,88
21	0,51	1,92	1,67	5,78	9,88
22	0,52	1,94	1,69	5,81	9,96
23	0,48	2,11	1,97	6,68	11,24
24	0,58	2,20	2,06	7,00	11,84
25	0,57	2,19	2,07	7,04	11,87
26	0,55	2,25	2,02	7,35	12,17
27	0,55	2,47	1,98	7,29	12,29
28	0,56	2,53	2,01	7,65	12,75
29	0,85	4,05	2,13	8,47	15,5
30	0,67	2,42	2,17	8,43	13,69
31	0,53	2,21	2,10	6,97	11,81
32	0,53	2,24	2,15	7,42	12,34
33	0,54	2,25	2,22	7,70	12,71
34	0,92	4,03	4,39	18,2	27,54
35	0,64	1,09	1,85	13,1	16,68
36	0,75	5,99	6,18	24,5	37,42
37	0,80	4,78	9,74	34,6	49,92

Таблица 1. Продолжение

1	2	3	4	5	6
38	0,74	6,02	6,13	20,5	33,39
39	0,75	7,46	4,91	20,1	33,22
40	0,83	7,49	4,66	19,8	32,78
41	0,78	4,74	4,43	18,9	28,85
42	0,60	3,07	3,61	15,2	22,48
43	1,00	3,45	4,16	24,2	32,81

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица 2

Содержанием основных катионов в пробах малых водоемов ЯНАО, ммоль-экв/дм³

№ пробы	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Σкат
	ммоль-экв/дм ³				
1	2	3	4	5	6
1	0,009	0,011	0,036	0,085	0,141
2	0,015	0,034	0,077	0,191	0,317
3	0,013	0,040	0,059	0,128	0,240
4	0,016	0,029	0,083	0,945	1,073
5	0,036	0,171	0,255	0,568	1,030
6	0,025	0,191	0,219	0,372	0,807
7	0,020	0,096	0,136	0,234	0,486
8	0,038	0,140	0,142	0,325	0,645
9	0,049	0,099	0,157	0,469	0,774
10	0,020	0,040	0,099	0,317	0,476
11	0,009	0,037	0,060	0,194	0,300
12	0,007	0,023	0,034	0,137	0,201
13	0,041	0,148	0,386	0,661	1,236
14	0,021	0,145	0,105	0,239	0,510
15	0,016	0,067	0,109	0,232	0,424
16	0,018	0,066	0,105	0,216	0,405
17	0,017	0,068	0,109	0,253	0,447
18	0,017	0,064	0,097	0,210	0,388
19	0,017	0,107	0,164	0,367	0,655
20	0,014	0,105	0,175	0,347	0,641
21	0,013	0,087	0,139	0,289	0,528
22	0,013	0,088	0,141	0,290	0,532
23	0,012	0,096	0,165	0,334	0,607
24	0,015	0,100	0,171	0,350	0,636
25	0,015	0,100	0,172	0,352	0,639
26	0,014	0,102	0,169	0,367	0,652
27	0,014	0,112	0,165	0,365	0,656
28	0,014	0,115	0,167	0,383	0,679
29	0,022	0,184	0,178	0,423	0,807
30	0,017	0,110	0,181	0,422	0,730
31	0,014	0,100	0,175	0,349	0,638
32	0,014	0,102	0,179	0,371	0,666
33	0,014	0,102	0,185	0,385	0,686
34	0,024	0,183	0,366	0,912	1,485
35	0,017	0,050	0,154	0,656	0,877
36	0,019	0,272	0,515	1,226	2,032
37	0,020	0,217	0,812	1,730	2,779
38	0,019	0,274	0,511	1,026	1,830
39	0,019	0,339	0,409	1,007	1,774

Таблица 2. Продолжение

1	2	3	4	5	6
40	0,021	0,340	0,389	0,988	1,738
41	0,020	0,215	0,369	0,946	1,550
42	0,016	0,140	0,301	0,760	1,217
43	0,026	0,157	0,346	1,212	1,741

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица 3

Содержание основных анионов в пробах малых водоемов ЯНАО, мг/дм³

№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σан
	мг/дм ³				
1	2	3	4	5	6
1	0,70	-	1,20	0	1,9
2	1,33	-	1,69	0	3,02
3	0,56	-	1,25	0	1,81
4	0,96	-	6,80	0	7,76
5	1,35	-	1,33	8,44	11,12
6	4,42	-	<1,00	5,04	<10,46
7	0,73	-	<1,00	3,67	<5,40
8	2,66	-	4,50	2,26	9,42
9	2,17	-	4,68	4,25	11,1
10	1,26	-	<1,00	0	<2,26
11	0,37	-	1,08	0	1,45
12	0,28	-	<1,00	0	<1,28
13	1,10	-	1,61	11,14	13,85
14	4,48	-	<1,00	1,32	<6,80
15	0,70	-	2,54	1,08	4,32
16	0,69	-	2,44	1,25	4,38
17	0,75	-	2,70	1,37	4,82
18	0,58	-	2,23	1,13	3,94
19	1,90	-	2,48	3,53	7,91
20	1,57	-	1,89	4,1	7,56
21	1,14	-	1,50	3,23	5,87
22	1,16	-	1,51	3,91	6,58
23	1,32	-	1,44	4,21	6,97
24	1,51	-	1,78	4,25	7,54
25	1,53	-	1,79	4,3	7,62
26	1,74	-	2,31	4,03	8,08
27	2,41	-	2,09	3,89	8,39
28	2,43	-	2,12	5,22	9,77
29	4,51	-	4,51	4,25	13,27
30	2,11	-	2,67	4,28	9,06
21	1,58	-	1,93	4,47	7,98
32	1,68	-	2,12	4,77	8,57
33	1,77	-	2,14	4,4	8,31
34	1,82	-	1,22	12,2	15,24
35	0,84	-	1,34	1,84	4,02
36	2,92	-	<1,00	17,2	<21,12
37	1,43	-	2,75	20,65	24,83
38	2,72	-	<1,00	20,65	<24,37
39	3,52	-	1,04	14,29	18,85

Таблица 3. Продолжение

1	2	3	4	5	6
40	3,70	-	<1,00	14,41	<19,11
41	1,87	-	<1,00	14,34	<17,21
42	0,87	-	<1,00	13,2	<15,07
43	1,96	-	1,91	8,94	12,81

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица 4

Содержание основных анионов в пробах малых водоемов ЯНАО, моль-экв/дм³

№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Σан
	ммоль-экв/дм ³				
1	2	3	4	5	6
1	0,020	0	0,025	0	0,045
2	0,037	0	0,035	0	0,072
3	0,016	0	0,026	0	0,042
4	0,027	0	0,142	0	0,169
5	0,038	0	0,028	0,703	0,769
6	0,125	0	0,000	0,420	0,545
7	0,021	0	0,000	0,306	0,327
8	0,075	0	0,094	0,188	0,357
9	0,061	0	0,097	0,354	0,512
10	0,036	0	0,000	0,000	0,036
11	0,010	0	0,023	0,000	0,033
12	0,008	0	0,000	0,000	0,008
13	0,031	0	0,034	0,928	0,993
14	0,126	0	0,000	0,110	0,236
15	0,020	0	0,053	0,090	0,163
16	0,019	0	0,051	0,104	0,174
17	0,021	0	0,056	0,114	0,191
18	0,016	0	0,046	0,094	0,156
19	0,053	0	0,052	0,294	0,399
20	0,044	0	0,039	0,341	0,424
21	0,032	0	0,031	0,269	0,332
22	0,033	0	0,031	0,326	0,39
23	0,037	0	0,030	0,351	0,418
24	0,042	0	0,037	0,354	0,433
25	0,043	0	0,037	0,358	0,438
26	0,049	0	0,048	0,336	0,433
27	0,068	0	0,044	0,324	0,436
28	0,069	0	0,044	0,435	0,548
29	0,127	0	0,094	0,354	0,575
30	0,059	0	0,056	0,356	0,471
21	0,045	0	0,040	0,372	0,457
32	0,047	0	0,044	0,397	0,488
33	0,050	0	0,045	0,366	0,461
34	0,051	0,028	0,026	1,016	1,121
35	0,024	0	0,028	0,153	0,205
36	0,082	0,034	0,000	1,432	1,548
37	0,040	0,038	0,057	1,719	1,854
38	0,077	0,032	0,000	1,719	1,828
39	0,099	0	0,022	1,190	1,311

Таблица 4. Продолжение

1	2	3	4	5	6
40	0,104	0	0,000	1,200	1,304
41	0,053	0	0,000	1,194	1,247
42	0,024	0	0,000	1,099	1,123
43	0,055	0	0,040	0,744	0,839

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица 5

Результаты элементного анализа для проб малых водоемов ЯНАО

№ пробы	ТКС	ТС	ТОС	№ пробы	ТКС	ТС	ТОС
	С, мг/ дм ³				С, мг/ дм ³		
1	0	5,99	5,99	-	-	-	-
2	0	16,50	16,50	23	4,21	10,11	5,89
3	0	13,11	13,11	24	4,25	9,80	5,55
4	0	3,98	3,98	25	4,30	10,19	5,89
5	8,44	16,59	8,15	26	4,03	10,03	6,00
6	5,04	15,06	10,02	27	3,89	9,42	5,54
7	3,67	16,28	12,61	28	5,22	10,61	5,39
8	2,26	13,25	10,99	29	4,25	9,32	5,07
9	4,25	14,86	10,61	30	4,28	9,62	5,34
10	0	39,67	39,67	31	4,47	12,72	8,25
11	0	19,99	19,99	32	4,77	9,97	5,20
12	0	15,68	15,68	33	4,40	9,77	5,36
13	11,14	19,12	7,98	34	12,20	28,22	16,02
14	1,32	12,81	11,49	35	1,84	22,06	20,22
15	1,08	10,81	9,72	36	17,20	33,95	16,75
16	1,25	9,44	8,20	37	20,65	38,78	18,13
17	1,37	9,53	8,15	38	20,65	39,05	18,40
18	1,13	9,38	8,25	39	14,29	31,14	16,85
19	3,53	15,54	12,01	40	14,41	31,58	17,17
20	4,10	10,29	6,19	41	14,34	32,00	17,66
21	3,23	10,05	6,81	42	13,20	31,67	18,47
22	3,91	9,80	5,90	43	8,94	28,11	19,17

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Таблица 6

Основные катионы для проб Базы данных ЗС, мг/дм³

№ пробы	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	∑кат	№ пробы	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	∑кат
	мг/дм ³						мг/дм ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,53	1,29	0,75	2,33	4,90	25	0,27	2,56	0,82	2,33	5,98
2	0,47	1,57	0,55	1,79	4,38	26	0,33	2,49	0,69	2,20	5,71
3	0,63	5,47	0,56	2,03	8,69	27	0,31	2,54	0,69	2,18	5,72
4	0,99	3,10	0,65	1,96	6,70	28	0,29	1,90	0,26	0,87	3,32
5	1,51	2,62	1,40	4,49	10,02	29	0,27	1,68	0,25	0,86	3,06
6	0,83	2,55	1,71	6,65	11,74	30	0,29	2,93	0,57	1,84	5,63
7	27,14	159,11	34,45	27,52	248,22	31	0,31	3,00	0,58	1,91	5,80
8	8,31	98,23	6,84	9,59	122,97	32	0,19	1,61	0,46	1,54	3,80
9	0,87	4,06	0,88	2,19	8,00	33	0,17	1,56	0,46	1,53	3,72
10	0,91	13,24	2,35	3,62	20,12	34	0,20	1,60	0,53	1,79	4,12
11	0,31	2,08	0,42	1,18	3,99	35	0,25	1,72	0,63	1,99	4,59
12	0,27	1,79	0,31	0,94	3,31	36	0,23	1,65	0,62	2,02	4,52
13	0,20	1,32	0,24	0,72	2,48	37	0,23	1,73	0,64	2,07	4,67
14	0,36	1,42	1,12	1,78	4,68	38	0,60	0,84	1,48	2,80	5,72
15	0,71	2,33	2,24	5,18	10,46	39	0,60	0,94	1,46	2,81	5,81
16	0,53	2,53	1,96	5,08	10,10	40	7,32	1,04	0,44	1,65	10,45
17	0,61	2,50	2,00	5,10	10,21	41	2,66	0,93	0,37	1,31	5,27
18	0,57	2,15	1,15	3,01	6,88	42	0,83	0,93	0,38	1,35	3,49
19	1,17	2,76	1,50	4,22	9,65	43	0,75	0,70	0,66	1,66	3,77
20	0,43	1,99	1,40	4,15	7,97	44	1,40	0,76	0,59	1,64	4,39
21	0,44	2,83	1,55	4,53	9,35	45	2,18	1,57	0,77	2,38	6,90
22	0,55	2,51	1,95	5,74	10,75	46	1,53	0,79	0,44	1,69	4,45

Таблица 6. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
47	0,36	2,06	1,73	5,09	9,24	76	0,97	1,01	0,53	2,08	4,59
48	0,33	1,98	0,64	1,92	4,87	77	0,73	0,60	0,39	1,57	3,29
49	0,41	2,59	1,21	3,32	7,53	78	1,31	0,68	0,46	1,84	4,29
50	2,07	1,52	1,22	2,85	7,66	79	4,15	15,92	14,48	33,14	67,69
51	1,35	1,69	1,33	3,02	7,39	80	4,47	15,80	14,43	33,10	67,80
52	1,75	1,39	2,02	4,07	9,23	81	2,06	1,38	0,47	1,60	5,51
53	1,86	2,45	2,23	4,43	10,97	82	1,80	1,74	0,48	1,67	5,69
54	1,49	1,62	1,08	2,76	6,95	83	1,09	1,39	0,45	1,51	4,44
55	4,04	3,70	1,31	3,03	12,08	84	1,18	8,21	0,69	2,60	12,68
56	2,50	1,99	1,30	3,37	9,16	85	1,41	8,30	0,72	2,53	12,96
57	1,87	2,63	1,05	2,67	8,22	86	1,60	4,32	0,86	2,79	9,57
58	2,14	2,69	1,19	2,93	8,95	87	1,75	2,18	0,78	2,78	7,49
59	1,81	1,79	0,91	2,97	7,48	88	1,53	2,47	0,91	3,33	8,24
60	2,43	1,41	0,69	2,41	6,94	89	2,25	1,66	0,52	2,05	6,48
61	1,27	0,93	0,68	2,34	5,22	90	2,44	43,75	0,82	2,78	49,79
62	0,87	1,23	0,66	2,25	5,01	91	1,73	43,73	0,88	3,18	49,52
63	0,66	1,23	0,65	2,18	4,72	92	1,12	2,71	0,67	2,77	7,27
64	0,98	2,45	0,54	1,70	5,67	93	0,91	2,68	0,81	3,08	7,48
65	1,58	2,12	0,72	2,01	6,43	94	1,15	2,36	0,59	2,61	6,71
66	2,39	18,62	5,86	7,77	34,64	95	1,25	2,60	0,90	2,64	7,39
67	1,93	5,87	1,11	2,00	10,91	96	1,58	45,07	0,87	2,68	50,20
68	1,78	8,41	3,37	5,03	18,59	97	1,75	45,73	0,75	2,73	50,96
69	1,17	1,72	1,50	3,37	7,76	98	3,22	44,07	0,70	3,00	50,99
70	1,16	1,23	0,99	2,68	6,06	99	1,59	44,39	0,79	2,88	49,65
71	1,66	1,60	1,30	3,44	8,00	100	0,86	2,52	0,66	2,79	6,83
72	0,99	1,34	1,68	4,09	8,10	101	0,93	2,33	0,67	2,87	6,80
73	0,83	1,66	1,34	3,34	7,17	102	0,71	1,06	0,52	2,20	4,49
74	1,14	7,60	1,13	3,55	13,42	103	1,12	1,30	0,53	2,21	5,16
75	0,99	0,90	0,36	1,25	3,50	104	0,62	1,03	0,49	2,07	4,21

Таблица 6. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
105	0,80	0,92	0,33	1,16	3,21	123	1,66	40,05	1,52	7,48	50,71
106	1,28	1,05	0,40	1,35	4,08	124	1,61	39,73	1,51	7,28	50,13
107	4,17	15,79	14,29	32,76	67,01	125	2,09	40,11	1,66	7,19	51,05
108	4,78	15,90	14,48	32,88	68,04	126	7,11	57,12	2,24	10,63	77,10
109	4,53	16,00	14,42	32,66	67,61	127	0,95	1,32	0,36	1,33	3,96
110	0,66	1,09	0,31	1,13	3,19	128	4,41	2,50	1,09	3,54	11,54
112	1,30	0,92	0,36	1,24	3,82	129	4,41	2,47	1,09	3,54	11,51
112	0,90	5,96	5,17	18,05	30,08	130	4,07	12,73	8,37	32,72	57,89
113	1,71	6,23	5,22	18,15	31,31	131	13,12	221,43	75,25	80,76	390,56
114	1,14	6,00	5,24	17,76	30,14	132	30,10	181,56	35,39	36,37	283,42
115	1,09	6,04	5,23	18,25	30,61	133	28,59	166,41	35,56	35,16	265,72
116	0,85	6,15	5,28	18,37	30,65	134	8,61	76,81	34,04	28,00	147,46
117	1,04	6,41	5,23	18,39	31,07	135	7,74	70,02	34,00	27,28	139,04
118	0,99	2,55	2,03	8,21	13,78	136	26,77	155,72	36,53	38,05	257,07
119	2,20	24,01	16,97	71,38	114,56	137	27,01	157,17	37,11	36,80	258,09
120	2,19	24,16	17,03	72,19	115,57						
121	2,49	24,81	17,26	71,19	115,75						
122	3,80	17,09	14,93	37,84	73,66						

ПРИЛОЖЕНИЕ Ё

Таблица 7

Основные катионы для проб Базы данных ЗС, моль-экв/дм³

№ пробы	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	∑кат	№ пробы	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	∑кат
	моль-экв/дм ³						моль-экв/дм ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	13,54	56,54	61,33	116,06	247,47	23	10,53	112,98	99,42	165,46	388,39
2	12,06	68,61	45,30	89,43	215,40	24	7,03	111,81	67,47	116,21	302,52
3	16,23	238,89	46,14	101,19	402,45	25	8,53	108,92	56,88	109,62	283,95
4	25,25	135,46	53,37	97,57	311,65	26	7,92	110,74	56,43	109,03	284,12
5	38,73	114,36	115,01	224,07	492,17	27	7,42	82,97	21,40	43,42	155,21
6	21,11	111,31	140,48	332,06	604,96	28	6,91	73,36	20,57	42,92	143,76
7	694,18	6948,24	2835,17	1373,50	11851,09	29	7,42	127,95	46,91	91,82	274,10
8	212,47	4289,66	563,29	478,47	5543,89	30	7,93	130,83	48,01	95,41	282,18
9	22,33	177,42	72,73	109,14	381,62	31	4,85	70,42	38,15	76,86	190,28
10	23,15	578,26	193,69	180,70	975,80	32	4,44	67,90	37,86	76,15	186,35
11	7,97	90,75	34,25	58,97	191,94	33	5,20	69,66	44,01	89,51	208,38
12	6,94	78,04	25,91	46,83	157,72	34	6,29	75,31	51,70	99,10	232,40
13	5,03	57,69	19,68	36,11	118,51	35	5,85	72,06	51,25	100,79	229,95
14	9,17	62,09	92,01	88,86	252,13	36	5,80	75,34	53,03	103,29	237,46
15	18,10	101,60	184,03	258,32	562,05	37	15,31	36,47	121,45	139,71	312,94
16	13,60	110,66	161,12	253,56	538,94	38	15,41	40,99	120,39	140,00	316,79
17	15,65	109,21	164,25	254,34	543,45	39	187,22	45,41	36,21	82,34	351,18
18	14,65	93,78	94,26	150,02	352,71	40	68,03	40,61	30,45	65,37	204,46
19	29,88	120,34	123,10	210,57	483,89	41	21,23	40,61	31,27	67,37	160,48
20	10,90	87,00	115,42	207,11	420,43	42	19,18	30,57	54,31	82,84	186,90
21	11,33	123,76	127,19	225,89	488,17	43	35,81	33,19	48,55	81,84	199,39

22	13,97	109,60	160,42	286,23	570,22	44	55,76	68,56	63,37	118,77	306,46
----	-------	--------	--------	--------	--------	----	-------	-------	-------	--------	--------

Таблица 7. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45	9,08	89,93	142,73	254,14	495,88	74	39,13	34,50	36,21	84,34	194,18
46	8,41	86,52	52,90	95,75	243,58	75	24,81	44,10	43,62	103,80	216,33
47	18,67	26,20	32,09	78,35	155,31	76	122,29	694,49	1191,35	1640,79	3648,92
48	33,51	29,69	37,86	91,82	192,88	77	115,83	698,71	1186,97	1629,72	3631,23
49	52,94	66,38	100,40	142,22	361,94	78	106,05	695,07	1192,02	1653,73	3646,87
50	34,53	73,80	109,45	150,71	368,49	79	114,37	690,17	1187,10	1651,62	3643,26
51	44,76	60,70	166,23	203,10	474,79	80	52,70	60,25	38,30	79,80	231,05
52	47,57	106,99	183,52	221,07	559,15	81	45,94	75,79	39,29	83,40	244,42
53	38,11	70,74	88,88	137,73	335,46	82	27,92	60,82	36,68	75,50	200,92
54	103,33	161,57	107,81	151,21	523,92	83	30,11	358,55	56,98	129,87	575,51
55	63,94	86,90	106,98	168,17	425,99	84	35,97	362,24	58,87	126,40	583,48
56	47,83	114,85	86,41	133,24	382,33	85	41,00	188,65	70,51	139,44	439,60
57	54,73	117,47	97,93	146,21	416,34	86	44,76	95,16	64,48	138,93	343,33
58	46,29	78,17	74,89	148,21	347,56	87	39,19	108,07	74,95	165,94	388,15
59	62,15	61,57	56,78	120,27	300,77	88	57,51	72,69	42,79	102,19	275,18
60	32,48	40,61	55,96	116,77	245,82	89	62,40	1910,29	67,65	138,76	2179,10
61	22,25	53,71	54,31	112,28	242,55	90	44,14	1909,43	72,25	158,52	2184,34
62	16,88	53,71	53,49	108,79	232,87	91	28,52	118,52	55,43	138,05	340,52
63	25,07	106,99	44,44	84,83	261,33	92	23,29	116,92	66,78	153,94	360,93
64	40,41	92,58	59,25	100,30	292,54	93	29,32	103,01	48,22	130,08	310,63
65	61,13	813,10	482,24	387,74	1744,21	94	31,95	113,56	74,14	131,97	351,62
66	49,36	256,33	91,35	99,81	496,85	95	40,39	1968,07	71,58	133,76	2213,80
67	45,53	367,25	277,33	251,01	941,12	96	44,77	1996,97	61,78	136,19	2239,71
68	29,92	75,11	123,44	168,17	396,64	97	82,37	1924,35	57,76	149,71	2214,19
69	29,77	53,72	81,73	133,66	298,88	98	40,54	1938,22	65,14	143,72	2187,62
70	42,50	69,87	106,57	171,63	390,57	99	22,05	109,93	53,93	139,24	325,15
71	25,42	58,37	138,58	204,13	426,50	100	23,85	101,76	54,81	143,22	323,64
72	21,13	72,36	110,26	166,52	370,27	101	18,21	46,41	42,55	109,61	216,78

73	29,20	331,91	92,75	176,94	630,80	102	28,64	56,55	43,29	110,52	239,00
----	-------	--------	-------	--------	--------	-----	-------	-------	-------	--------	--------

Таблица 7. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
103	25,39	39,29	29,29	62,45	156,42	121	15,82	45,06	40,46	103,08	204,42
104	20,45	40,26	27,48	57,98	146,17	122	42,47	1748,90	125,45	373,49	2290,31
105	32,77	45,86	33,10	67,46	179,19	123	41,08	1735,00	124,63	363,50	2264,21
106	106,63	689,57	1175,62	1634,75	3606,57	124	53,53	1751,32	136,92	358,60	2300,37
107	181,76	2494,32	184,10	530,25	3390,43	125	97,08	746,47	1229,03	1888,52	3961,10
108	24,28	57,43	29,73	66,23	177,67	126	112,79	109,17	89,70	176,66	488,32
109	16,76	47,57	25,26	56,46	146,05	127	112,80	107,87	89,64	176,80	487,11
110	33,32	40,19	29,23	61,89	164,63	128	104,15	0,00	0,00	0,00	104,15
111	23,13	260,23	425,40	900,51	1609,27	129	335,63	556,01	688,43	1632,67	3212,74
112	43,75	272,20	429,40	905,82	1651,17	130	769,90	9669,28	6192,64	4030,27	20662,09
113	29,11	261,89	431,34	886,26	1608,60	131	731,26	7928,45	2912,09	1814,72	13386,52
114	27,87	263,69	430,69	910,87	1633,12	132	220,18	7266,64	2926,31	1754,78	12167,91
115	21,63	268,45	434,37	916,78	1641,23	133	197,95	3354,17	2801,55	1397,33	7751,00
116	26,50	279,71	430,44	917,92	1654,57	134	684,73	3057,82	2798,21	1361,50	7902,26
117	25,45	111,30	167,27	409,87	713,89	135	690,88	6800,15	3006,17	1898,95	12396,15
118	56,15	1048,48	1396,54	3562,01	6063,18	136	274,62	6863,34	3054,27	1836,49	12028,72
119	55,95	1054,81	1401,70	3602,45	6114,91	137	357,95	2979,76	2606,07	1649,55	7593,33
120	63,79	1083,53	1420,35	3552,50	6120,17						

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Таблица 8

Основные анионов для проб Базы данных ЗС, мг/дм³

№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	∑ан	№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	∑ан
	мг/дм ³						мг/дм ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,88	182,62	4,67	46,46	234,63	23	1,54	275,80	0,64	271,00	548,98
2	0,58	288,66	1,25	65,82	356,31	24	0,97	508,22	1,06	108,40	618,65
3	6,55	160,15	1,51	139,40	307,61	25	0,76	520,33	0,54	92,93	614,56
4	1,55	748,40	1,17	65,82	816,94	26	0,66	529,95	0,54	100,70	631,85
5	1,54	1546,10	1,44	178,10	1727,18	27	0,53	140,12	0,32	127,80	268,77
6	1,20	1767,09	1,01	259,40	2028,70	28	0,51	152,85	0,31	127,80	281,47
7	155,50	762,80	34,03	6079,00	7031,33	29	0,61	408,55	0,55	135,50	545,21
8	118,18	395,66	21,69	1502,30	2037,83	30	0,67	431,07	0,44	120,00	552,18
9	5,52	107,20	1,06	205,20	318,98	31	0,44	173,52	0,48	81,31	255,75
10	23,53	35,62	1,19	298,10	358,44	32	0,40	135,38	0,48	108,40	244,66
11	2,64	362,32	0,47	116,20	481,63	33	0,41	188,20	0,48	81,31	270,40
12	2,20	89,31	0,59	127,80	219,9	34	0,37	507,45	0,28	120,00	628,10
13	1,63	49,51	0,39	120,00	171,53	35	0,34	476,29	0,26	120,00	596,89
14	0,61	274,27	0,43	298,10	573,41	36	0,35	508,99	0,27	127,80	637,41
15	0,70	266,55	0,56	619,50	887,31	37	0,39	223,26	0,34	290,40	514,39
16	1,85	63,32	1,77	449,20	516,14	38	0,40	204,74	0,29	305,90	511,33
17	1,96	56,37	1,69	456,90	516,92	39	8,20	220,48	0,68	127,80	357,16
18	0,70	450,08	0,70	236,20	687,68	40	3,26	285,53	0,64	131,60	421,03
19	1,05	2021,93	0,65	178,10	2201,73	41	1,46	180,20	0,48	112,30	294,44
20	1,05	227,35	0,95	333,00	562,35	42	1,30	426,65	0,48	112,30	540,73
21	1,28	164,27	1,01	364,00	530,56	43	2,01	468,65	0,47	96,80	567,93
22	1,07	137,78	1,27	499,50	639,62	44	2,88	219,57	2,13	174,20	398,78

Таблица 8. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45	0,96	208,66	0,73	425,90	636,25	74	2,20	32,85	0,94	73,57	109,56
46	1,35	177,82	0,44	178,10	357,71	75	1,69	22,36	1,13	89,06	114,24
47	1,24	16,31	0,60	89,06	107,21	76	18,22	595,78	0,57	2795,60	3410,17
48	1,82	19,43	0,62	69,70	91,57	77	17,76	484,62	0,83	2814,90	3318,11
49	5,64	358,27	0,44	178,10	542,45	78	17,74	351,49	1,58	2814,90	3185,71
50	3,87	448,18	1,00	236,20	689,25	79	17,94	510,79	1,56	2822,70	3352,99
51	3,01	341,56	0,64	367,80	713,01	80	4,16	27,12	1,72	584,70	617,70
52	6,37	256,84	1,03	348,50	612,74	81	3,91	24,47	1,65	108,40	138,43
53	2,84	927,31	0,51	127,80	1058,46	82	3,14	18,23	1,57	65,82	88,76
54	5,53	147,06	2,79	290,40	445,78	83	8,19	53,55	1,89	185,90	249,53
55	4,42	91,94	0,63	228,40	325,39	84	8,41	87,78	1,75	220,70	318,64
56	3,40	540,12	0,94	185,90	730,36	85	9,22	4,32	2,69	112,30	128,53
57	4,40	257,97	0,77	247,80	510,94	86	2,76	26,51	1,69	139,40	170,36
58	2,45	418,81	0,95	143,30	565,51	87	2,55	35,93	1,93	120,00	160,41
59	3,03	312,87	0,51	147,10	463,51	88	2,75	95,54	0,91	85,18	184,38
60	1,89	403,45	0,37	135,50	541,21	89	64,90	41,88	2,79	178,10	287,67
61	1,48	393,06	0,38	127,80	522,72	90	66,50	42,33	3,05	166,50	278,38
62	1,29	362,79	0,45	151,00	515,53	91	4,41	149,18	2,12	89,06	244,77
63	4,57	1,13	0,22	151,00	156,92	92	4,54	158,19	2,39	50,34	215,46
64	3,84	119,50	0,87	162,60	286,81	93	4,80	151,84	2,10	65,82	224,56
65	38,77	53,09	3,73	553,70	649,29	94	5,48	146,43	2,29	77,44	231,64
66	11,54	139,15	1,44	174,20	326,33	95	62,52	46,73	3,02	170,40	282,67
67	7,06	250,07	6,24	584,70	848,07	96	64,11	71,39	3,25	174,20	312,95
68	2,21	459,70	0,60	302,00	764,51	97	64,03	65,35	2,75	166,70	298,83
69	2,07	123,37	0,46	240,10	366,00	98	64,91	496,33	2,89	170,50	734,63
70	3,08	617,77	0,48	247,80	869,13	99	4,56	155,81	2,07	0	162,44
71	1,55	220,57	0,37	340,70	563,19	100	4,20	165,01	2,16	87,12	258,49
72	1,51	123,93	0,64	286,50	412,58	101	1,72	24,13	1,26	41,67	68,78
73	13,16	126,31	0,66	170,40	310,53	102	2,38	28,63	1,29	0	32,30

Таблица 8. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
103	1,25	10,43	0,00	143,30	154,98	121	1,49	15,10	1,08	30,30	47,97
104	1,04	22,71	0,96	147,10	171,81	122	73,16	113,31	2,45	68,18	257,10
105	1,71	12,25	0,98	147,10	162,04	123	72,97	530,70	2,46	45,46	651,59
106	17,42	601,50	0,45	2807,20	3426,57	124	73,40	94,34	2,43	83,34	253,51
107	107,60	1071,16	3,98	30,30	1213,04	125	17,88	629,99	0,67	2939,50	3588,04
108	1,86	15,49	1,93	94,70	113,98	126	4,00	3,84	2,16	216,90	226,90
109	1,31	10,86	1,83	94,70	108,7	127	13,89	2569,54	3,55	1935,70	4522,68
110	1,94	13,35	1,90	98,49	115,68	128	199,07	28,07	324,67	7799,50	8351,31
111	2,22	397,15	0,59	1310,60	1710,56	129	173,71	71,64	41,46	6731,30	7018,11
112	3,00	339,68	0,75	1310,60	1654,03	130	196,60	1011,25	21,54	6022,90	7252,29
113	2,43	332,35	0,75	1303,10	1638,63	131	910,26	217,60	6,43	12304,10	13438,39
114	2,39	371,97	0,84	1333,40	1708,6	132	37,46	50,09	0,76	7579,30	7667,61
115	2,18	369,58	0,92	1306,90	1679,58	133	22,50	829,38	0,57	7296,80	8149,25
116	2,46	375,85	0,58	473,50	852,39	134	207,12	41,18	9,52	5845,20	6103,02
117	1,92	174,73	0,72	4746,40	4923,77	135	209,40	34,84	9,66	5786,70	6040,60
118	13,76	3478,34	0,78	5204,70	8697,58	136	24,44	43,17	2,06	6663,50	6733,17
119	13,41	3873,43	0,59	5208,50	9095,93	137	26,39	613,38	2,29	7131,10	7773,16
120	14,13	3593,74	1,32	4966,10	8575,29						

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица 9

Основные анионов для проб Базы данных ЗС, моль-экв/дм³

№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	∑ан	№ пробы	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	∑ан
	моль-экв/дм ³						моль-экв/дм ³				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	24,91	13,04	97,32	46,46	181,73	23	43,28	19,69	13,34	271,00	347,31
2	16,20	20,61	25,95	65,82	128,58	24	27,23	36,29	22,03	108,40	193,95
3	184,43	11,43	31,44	139,40	366,7	25	21,46	37,15	11,35	92,93	162,89
4	43,67	53,44	24,31	65,82	187,24	26	18,46	37,84	11,16	100,70	168,16
5	43,32	110,39	30,05	178,10	361,86	27	15,04	10,00	6,76	127,80	159,60
6	33,86	126,17	21,06	259,40	440,49	28	14,30	10,91	6,43	127,80	159,44
7	4380,2	54,46	708,91	6079,00	11222,62	29	17,10	29,17	11,43	135,50	193,20
8	3329,0	28,25	451,92	1502,30	5311,54	30	18,75	30,78	9,12	120,00	178,65
9	155,58	7,65	22,02	205,20	390,45	31	12,39	12,39	10,02	81,31	116,11
10	662,94	2,54	24,77	298,10	988,35	32	11,35	9,67	10,03	108,40	139,45
11	74,46	25,87	9,89	116,20	226,42	33	11,52	13,44	9,90	81,31	116,17
12	62,03	6,38	12,21	127,80	208,42	34	10,45	36,23	5,81	120,00	172,49
13	45,93	3,54	8,19	120,00	177,66	35	9,53	34,01	5,39	120,00	168,93
14	17,26	19,58	8,99	298,10	343,93	36	9,79	36,34	5,68	127,80	179,61
15	19,72	19,03	11,62	619,50	669,87	37	11,03	15,94	7,13	290,40	324,50
16	52,08	4,52	36,86	449,20	542,66	38	11,22	14,62	6,10	305,90	337,84
17	55,22	4,02	35,23	456,90	551,37	39	230,99	15,74	14,17	127,80	388,70
18	19,72	32,14	14,48	236,20	302,54	40	91,83	20,39	13,33	131,60	257,15
19	29,56	144,37	13,46	178,10	365,49	41	41,13	12,87	10,00	112,30	176,30
20	29,72	16,23	19,76	333,00	398,71	42	36,62	30,46	10,00	112,30	189,38
21	35,95	11,73	21,02	364,00	432,70	43	56,62	33,46	9,79	96,80	196,67
22	30,15	9,84	26,52	499,50	566,01	44	81,13	15,68	44,38	174,20	315,39

Таблица 9. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45	26,99	14,90	15,13	425,90	482,92	74	61,97	2,35	19,58	73,57	157,47
46	37,95	12,70	9,18	178,10	237,93	75	47,61	1,60	23,54	89,06	161,81
47	34,93	1,16	12,50	89,06	137,65	76	513,24	42,54	11,93	2795,60	3363,31
48	51,27	1,39	12,92	69,70	135,28	77	500,37	34,60	17,25	2814,90	3367,12
49	158,87	25,58	9,17	178,10	371,72	78	499,79	25,10	33,01	2814,90	3372,80
50	109,01	32,00	20,83	236,20	398,04	79	505,38	36,47	32,53	2822,70	3397,08
51	84,79	24,39	13,33	367,80	490,31	80	117,25	1,94	35,82	584,70	739,71
52	179,44	18,34	21,46	348,50	567,74	81	110,26	1,75	34,44	108,40	254,85
53	80,00	66,21	10,63	127,80	284,64	82	88,55	1,30	32,64	65,82	188,31
54	155,77	10,50	58,13	290,40	514,80	83	230,84	3,82	39,31	185,90	459,87
55	124,51	6,56	13,13	228,40	372,60	84	236,91	6,27	36,55	220,70	500,43
56	95,77	38,56	19,58	185,90	339,81	85	259,75	0,31	56,13	112,30	428,49
57	123,94	18,42	16,04	247,80	406,20	86	77,68	1,89	35,22	139,40	254,19
58	69,01	29,90	19,79	143,30	262,00	87	71,73	2,57	40,28	120,00	234,58
59	85,35	22,34	10,63	147,10	265,42	88	77,59	6,82	18,90	85,18	188,49
60	53,24	28,81	7,71	135,50	225,26	89	1828,12	2,99	58,17	178,10	2067,38
61	41,69	28,06	7,92	127,80	205,47	90	1873,28	3,02	63,54	166,50	2106,34
62	36,34	25,90	9,38	151,00	222,62	91	124,34	10,65	44,10	89,06	268,15
63	128,73	0,08	4,58	151,00	284,39	92	127,81	11,29	49,77	50,34	239,21
64	108,17	8,53	18,13	162,60	297,43	93	135,13	10,84	43,81	65,82	255,60
65	1092,1	3,79	77,71	553,70	1727,31	94	154,31	10,45	47,67	77,44	289,87
66	325,07	9,94	30,00	174,20	539,21	95	1761,09	3,34	62,87	170,40	1997,70
67	198,87	17,85	130,00	584,70	931,42	96	1806,03	5,10	67,71	174,20	2053,04
68	62,25	32,82	12,50	302,00	409,57	97	1803,72	4,67	57,21	166,70	2032,30
69	58,31	8,81	9,49	240,10	316,71	98	1828,40	35,44	60,15	170,50	2094,49
70	86,65	44,11	10,02	247,80	388,58	99	128,56	11,12	43,14	0	182,82
71	43,61	15,75	7,77	340,70	407,83	100	118,41	11,78	45,00	87,12	262,31
72	42,44	8,85	13,31	286,50	351,10	101	48,45	1,72	26,27	41,67	118,11
73	370,70	9,02	13,74	170,40	563,86	102	67,04	2,04	26,83	0	95,91

Таблица 9. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
103	35,10	0,74	0,00	143,30	179,14	121	41,94	1,08	22,42	30,30	95,74
104	29,35	1,62	20,02	147,10	198,09	122	2060,79	8,09	51,04	68,18	2188,10
105	48,12	0,87	20,47	147,10	216,56	123	2055,56	37,89	51,20	45,46	2190,11
106	490,65	42,95	9,45	2807,20	3350,25	124	2067,52	6,74	50,52	83,34	2208,12
107	3031,0	76,48	82,98	30,30	3220,79	125	503,65	44,98	14,03	2939,50	3502,16
108	52,50	1,11	40,19	94,70	188,50	126	112,68	0,27	45,00	216,90	374,85
109	36,92	0,78	38,15	94,70	170,55	127	391,29	183,47	73,86	1935,70	2584,32
110	54,51	0,95	39,54	98,49	193,49	128	0	0	6764,02	7799,50	14563,52
111	62,48	28,36	12,20	1310,60	1413,64	129	5607,55	2,00	863,71	6731,30	13204,56
112	84,61	24,25	15,66	1310,60	1435,12	130	4893,32	5,11	448,66	6022,90	11369,99
113	68,48	23,73	15,60	1303,10	1410,91	131	5538,12	72,20	133,97	12304,10	18048,39
114	67,33	26,56	17,48	1333,40	1444,77	132	25641,01	15,54	15,85	7579,30	33251,70
115	61,50	26,39	19,10	1306,90	1413,89	133	1055,30	3,58	11,89	7296,80	8367,57
116	69,34	26,84	11,99	473,50	581,67	134	633,87	59,22	198,38	5845,20	6736,67
117	54,19	12,48	14,92	4746,40	4827,99	135	5834,43	2,94	201,18	5786,70	11825,25
118	387,69	248,35	16,22	5204,70	5856,96	136	5898,49	2,49	42,97	6663,50	12607,45
119	377,61	276,56	12,38	5208,50	5875,05	137	688,51	3,08	47,79	7131,10	7870,48
120	398,15	256,59	27,44	4966,10	5648,28						

ПРИЛОЖЕНИЕ И

Таблица 10

Результаты элементного анализа для проб Базы данных ЗС

№ пробы	TIC		№ пробы	ТОС		№ пробы	TIC		№ пробы	ТОС		№ пробы	TIC		№ пробы	ТОС	
	С, мг/дм ³																
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
1	1,23	9,99	22	6,85	4,76	43	1,06	4,65	64	1,13	5,00	85	3,00	2,18			
2	1,04	9,10	23	4,94	3,48	44	0,96	4,51	65	0,79	7,84	86	2,54	2,16			
3	0,56	13,17	24	4,76	2,92	45	1,65	11,10	66	1,11	7,34	87	2,62	4,47			
4	1,10	12,60	25	3,14	5,96	46	1,86	12,59	67	1,65	8,18	88	1,86	8,69			
5	2,64	12,82	26	3,54	8,72	47	1,29	10,93	68	0,90	12,98	89	1,53	6,67			
6	3,05	18,55	27	3,58	4,18	48	1,16	10,95	69	0,84	14,33	90	1,54	7,21			
7	60,79	22,10	28	4,05	5,75	49	1,29	11,51	70	1,03	13,63	91	1,10	7,21			
8	15,98	5,73	29	5,00	5,22	50	1,36	10,81	71	0,76	14,61	92	1,41	6,66			
9	6,61	5,85	30	4,45	4,36	51	1,46	11,09	72	1,86	2,70	93	1,49	3,41			
10	2,20	4,30	31	1,40	5,00	52	1,49	10,74	73	2,58	1,91	94	1,68	1,95			
11	1,04	4,23	32	2,56	6,75	53	2,64	6,33	74	4,29	2,12	95	5,59	4,18			
12	0,75	3,41	33	1,33	22,48	54	2,80	5,80	75	4,10	1,25	96	1,91	2,67			
13	0,55	2,42	34	1,14	24,09	55	1,02	4,93	76	1,88	3,67	97	5,72	10,79			
14	2,65	4,38	35	1,29	23,20	56	0,92	4,17	77	3,10	2,78	98	3,30	6,88			
15	2,23	5,03	36	0,90	5,31	57	1,50	11,49	78	0,71	1,52	99	23,04	19,91			
16	2,25	6,27	37	0,57	4,61	58	1,56	10,74	79	0,36	2,03	100	86,88	30,26			
17	3,52	6,60	38	2,00	16,30	59	1,73	10,37	80	14,07	12,55	101	71,90	33,54			
18	2,38	9,18	39	2,00	16,49	60	1,77	10,75	81	15,20	12,89	102	69,90	27,28			
19	1,84	7,20	40	0,97	6,63	61	0,92	17,96	82	15,22	13,31	103	101,38	39,37			
20	0,92	2,30	41	1,34	13,35	62	0,62	17,43	83	15,16	13,50	104	77,36	30,99			
21	0,89	2,21	42	1,56	14,98	63	0,36	13,06	84	15,08	13,26	105	74,98	21,55			

Таблица 10. Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
106	1,09	2,62	113	0,55	13,75	120	0,28	12,87	127	15,15	13,29	134	65,15	26,54
107	28,68	10,82	114	1,45	11,27	121	0,42	12,90	128	5,74	19,80	135	63,12	26,55
108	30,26	11,47	115	1,44	10,41	122	0,63	8,63	129	55,76	14,93	136	72,74	25,56
109	31,27	11,09	116	0,53	17,59	123	0,55	7,85	130	54,17	20,73	137	75,17	18,98
110	31,29	13,00	117	0,61	20,31	124	0,68	9,54	131	59,05	17,66			
111	31,09	7,04	118	0,57	17,61	125	0,84	11,27	132	35,36	13,98			

ПРИЛОЖЕНИЕ К

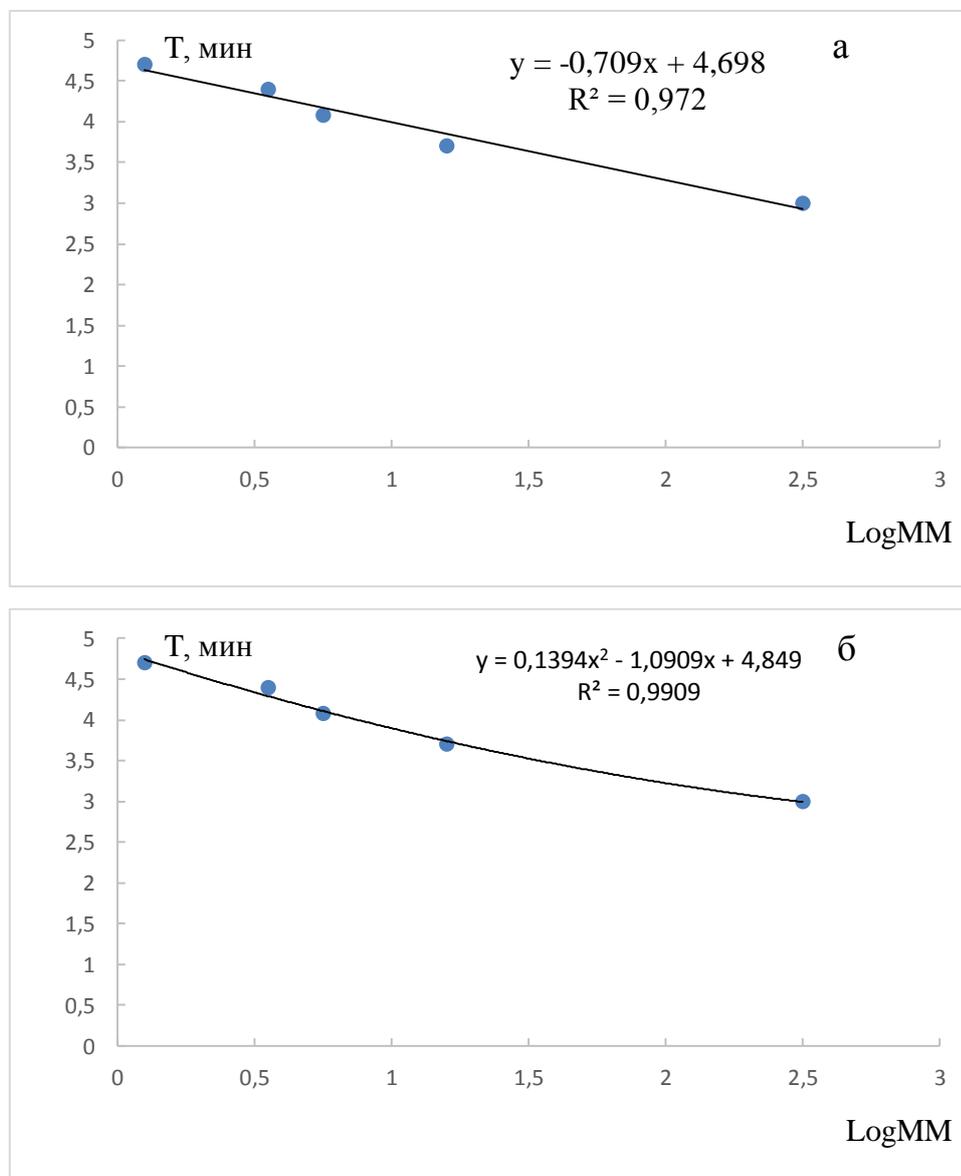


Рис. 1. Градуировочный график для метода высоко-эффективной жидкостной хроматографии

а) линейная зависимость

б) полиномиальная зависимость