

ХИМИЯ

*Татьяна Ивановна МОИСЕЕНКО —
зав. отделом биогеохимии и экологии
Института геохимии и аналитической химии
им. Вернадского РАН,
зав. лабораторией качества вод,
устойчивости водных экосистем
Тюменского государственного университета,
доктор биологических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
moiseenko@geokhi.ru*

*Лариса Петровна ПАНИЧЕВА —
декан химического факультета
Тюменского государственного университета
доктор химических наук, профессор
lpanicheva@list.ru*

*Сергей Иванович ЛАРИН —
декан эколого-географического факультета
Тюменского государственного университета,
кандидат географических наук, доцент
silarin@yandex.ru*

*Ольга Андреевна ПОЛОГРУДОВА —
зав. лабораторией экологических исследований
Тюменского государственного университета
lab@utmn.ru*

*Людмила Анатольевна ВОЛКОВА —
ст. научный сотрудник
кафедры органической и экологической химии
Тюменского государственного университета
lvolkova2000@mail.ru*

УДК 504.455

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МАЛЫХ ОЗЕР С ЦЕЛЬЮ ВЫЯВЛЕНИЯ РЕГИОНАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

METHODS OF INVESTIGATING THE CHEMICAL COMPOSITION OF SMALL LAKES, AIMED AT REVEALING REGIONAL SPECIAL FEATURES OF ITS FORMATION

АННОТАЦИЯ. Обосновывается методический подход к исследованиям, направленным на оценку региональной специфики формирования химического состава вод и влияния на воды суши трансграничных переносов загрязняющих веществ. На основе обобщения мирового опыта приводятся ключевые принципы территориальных масштабных гидрохимических съемок с учетом природных эколого-географических особенностей Западной Сибири. Дается характеристика методам выбора озер,

отбору проб и химическому анализу водных образцов. Особое внимание уделяется корректности и проверке качества аналитических измерений.

SUMMARY. The article gives proof for the systematic approach to the studies, directed toward the evaluation of the regional specific character of the formation of the chemical composition of waters and influence of the land of the trans-border transfers of pollutants on the waters. The key principles of territorial scale hydrochemical surveys with regard to the natural ecological-geographical special features of West Siberia are given on the basis of the world experience generalization. The description of the methods of lakes selection, of sampling and chemical analysis of aqueous samplers is given in the article. Special attention is paid to the correctness and the quality control of analytical measurements.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Западная Сибирь, методический подход, выбор озер, химический состав, отбор проб, химический анализ, качество измерений, особенности формирования.

KEY WORDS. West Siberia, systematic approach, selection of lakes, chemical composition, sampling, chemical analysis, quality of measurements, special features of formation.

Формирование химического состава вод определяется совокупностью физических, химических и биологических процессов, происходящих на водосборе и в самом водоеме, которые определяются климатическими, геологическими и ландшафтными факторами. Относительная природная стабильность свойств вод и сезонная их цикличность в конкретных водоемах поддерживалась многие годы за счет динамического равновесия природных процессов. Антропогенный фактор в формировании химического состава вод в последние годы становится по значимости в одном ряду с природными геохимическими и биологическими процессами.

В мировой науке исследованиям качества вод и экологического состояния водных объектов уделяется большое внимание. В Европе создана крупная программа LIMACS (*Human Impact on Lake Ecosystems*), в которой большое значение отводится исследованиям малых озер, расположенных вдали от непосредственного влияния стоков и локальных выбросов.

Доказано, что наряду с локальным загрязнением, большой вклад в изменение качества вод вносят глобальные преобразования окружающей среды и трансграничные переносы загрязняющих веществ. В современный период все водные экосистемы в той или иной степени потенциально подвержены антропогенному воздействию вследствие глобальных процессов, происходящих на планете. Климатические вариации могут влиять на них прямо, через изменение температурного режима, и опосредованно — через изменение гидрологического цикла, геохимических процессов на водосборе, поведение токсичных веществ; развитие эвтрофирования, закисления и других антропогенно-обусловленных процессов. Достаточно привести примеры с отдаленными высокогорными и арктическими водными системами, которые оказались закислены, загрязнены металлами и хлорорганическими соединениями.

Система мониторинга качества вод в России, как и в большинстве других стран мира, позволяет дать только оценку превышения отдельных компонентов (чаще токсикантов) к их лимитирующим показателям — предельно-допустимым концентрациям (ПДК) для водных объектов, в основном подвергающихся воздействию стоков. ПДК (или критические уровни загрязнения) практически не учитывают специфику формирования качества вод, их зональные и ландшафтно-географические особенности, а также поведение антропогенно-привнесенных элементов в различных условиях, сопутствующие факторы и комбинированные

эффекты. Поэтому сложно сделать заключение об основных тенденциях антропогенных преобразований качества вод в условиях комплексных нагрузок на водосборы, включая локальные сбросы, неорганизованные стоки и аэротехногенные потоки регионального и трансграничного характера.

Несмотря на высокую обеспеченность большинства регионов Западной Сибири водными ресурсами, может возникнуть проблема их качественного истощения вследствие антропогенных нагрузок локального и глобального масштабов. В местах нефтедобычи ситуация с качеством вод близка к критической [1], [2], [3]. Возникает необходимость в более глубоких, системных и методически обоснованных исследованиях, направленных на выявление негативных процессов и комплексную оценку состояния качества водных ресурсов в регионах Западной Сибири, особенно в местах разработки углеводородного сырья.

Целью работы является на основе обобщения мирового опыта исследований химического состава вод разработать методические основы территориального исследования особенностей формирования качества вод с учетом ландшафтной и зональной специфики регионов Западной Сибири.

Международный опыт исследований. В исследованиях изменений химического состава вод, связанных с выявлением влияния глобальных изменений окружающей среды и аэротехногенного загрязнения водосборов, важны единые принципы и методы исследований, а также высокая точность аналитических измерений. Территориальные широкомасштабные исследования поверхностных вод суши проводятся многими странами Европы и Америки раз в 5-10 лет. С конца 1980-х годов, включаются только те водные объекты, которые не подвержены каким-либо локальным загрязнениям. Эти исследования позволяют определить масштабы и тенденции изменения химического состава вод в различных странах и на континентах. Как уже упоминалось, именно малые озера, имеющие преимущественное атмосферное питание, наилучшим образом отражают те изменения химического состава вод, которые происходят под влиянием выпадений загрязняющих веществ на водосборы и геохимических изменений последних.

Международная кооперативная программа «*International cooperative program on Assessment and Monitoring of Transboundary pollution of Rivers and Lakes*» (ICP-Water), объединившая многие страны, включая Россию, была основана в 1986 году. В рамках этой программы странами-участниками программы был установлен мониторинг долговременных химических и биологических изменений водных объектов. В фокусе программы первоначально было выявление тенденций и масштабов закисления вод. В последние годы программа трансформировалась и в настоящее время имеет целью выявление тех процессов в поверхностных водах суши, которые происходят под влиянием трансграничных переносов загрязняющих веществ (металлы, стойкие органические загрязнения, ПАУ, биогенные элементы), а также под влиянием потепления климата [4].

Первые территориальные исследования озер в России были проведены на Кольском Севере в 1990 г., однако они носили рекогносцировочный характер. Но уже в 1995 г. Россия включилась в общий широкомасштабный эксперимент (на примере Кольского Севера) по исследованию озер (проект «Survey Lake») совместно с северными странами: Норвегией, Швецией, Финляндией, Данией и Англией.

Для оценки последствий влияния аэротехногенного загрязнения на качество водных ресурсов было обследовано 460 озер. Для сопоставления отметим, что в Норвегии было исследовано 1000 озер, в Швеции — более 4000 [5]. Эти исследования позволили впервые корректно сделать заключения о наметившихся тенденциях изменений качества поверхностных вод на Кольском Севере, вы-

работать основные принципы и согласовать методы исследований с западными странами [6], [7]. Для выявления долговременных тенденций изменений химического состава вод на Кольском Севере исследования продолжались в 2000 и 2005 гг., однако по сокращенной программе (около 100 озер).

Одновременно (в период 2003-2008 гг.) были развернуты исследования на всей Европейской территории России (ЕТР), которые охватывали озера различных природно-климатических зон: тундры, лесотундры, тайги, смешанного леса, лесостепной и степной зон (320 озер). Частота встречаемости малых озер на ЕТР снижалась по мере продвижения к югу; тем не менее, были собраны необходимые данные, позволяющие выявить географические закономерности формирования и изменения химического состава вод в современный период, основываясь на единых принципах и методах, гармонизированных с международными исследованиями. В процессе этих исследований были развиты и уточнены многие методические аспекты, которые могут быть полезны в дальнейших исследованиях на территории России, включая восточные регионы [8].

Основные принципы исследований. Основные принципы исследований с целью выявления влияния на химический состав вод изменений окружающей среды и аэротехногенных потоков загрязняющих веществ разработаны на основе многолетних исследований авторов и обобщения международного опыта. В условиях высокой заозеренности водосборов, сезонной динамики, вертикальных и пространственных градиентов, которые характерны для вод Западной Сибири, сложно охватить исследованиями все объекты и сезоны ввиду больших объемов и высокой трудоемкости отбора и анализа проб воды. Необходима выработка принципов единой системы отбора, которая достаточно информативно представит состояние качества вод при минимальных трудозатратах и выявит основные негативные процессы в водной среде и их масштабы — локальные, региональные и глобальные; позволит представить в единой системе сравнительную оценку качества вод различных регионов на одной методической основе.

Основные принципы исследования качества вод выработаны на основе многолетних исследований в регионе [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18] и обобщения международного опыта [5].

1. *Единообразие и сезонная сопоставимость результатов.* Для озер наиболее информативным периодом является позднесеннее охлаждение вод, когда при температуре 4°C происходит «переворот» в водоеме и показатели химического состава выравниваются по глубине. В относительно сжатые временные сроки проводится отбор проб воды на стоке из водоема. Наиболее близкий к осеннему — период начала ледостава.

2. *Соответствие классов размерности водных объектов в исследованиях природному их распределению в регионе.* В пределах Западной Сибири широкое развитие имеют малые водосборы, питание которых в основном определяется атмосферными осадками, выпадающими на зеркало в виде дождя и снега, поверхностного и подземного (грунтового) притока с водосбора. В районах распространения многолетнемерзлых грунтов грунтовое питание имеет подчиненное значение. В лесной зоне, кроме этого, на гидрохимический состав озерных вод оказывает значительное влияние сток с окружающих болот и лесов [19].

Общее распределение элементов водного баланса того или иного озера зависит от зональных особенностей, прежде всего испарения и наличия поверхностного или подземного стока. Соответственно, в условиях аэротехногенной нагрузки на водосборы формирование качества вод озер автономных ландшафтов будет отличным по отношению к крупным кумулятивным водоемам. Для

того, чтобы охватить основные типы озер, определяется природное соотношение размерностей — классов, к которому впоследствии приближается выборка.

Основные данные по морфометрии озер Западной Сибири содержатся в [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33]. Наиболее хорошо изучена в морфометрическом отношении южная и средняя части Западной Сибири. Северные районы в этом отношении изучены заметно слабее.

По данным [21] в пределах южных равнин Западной Сибири располагается 15894 озера с суммарной водной поверхностью 24187,2 км². Размеры водоемов колеблются от нескольких гектаров до почти 2000 км². Озера систематизированы по площадям их водной поверхности на следующие группы (км²): очень малые — до 1 (включительно), малые (от 1,1 до 10,1), средние (от 10,1 до 100,1), большие (от 100,1 до 500,1), очень большие (свыше 500,0). В пределах южных равнин Западной Сибири наиболее многочисленны очень малые озера. По количеству они составляют 82,3% (13089), а по площади 19,3% (4685,2 км²). Менее распространены малые озера — 16% (2544), на их долю приходится 29,8% (7204,1 км²) поверхности всех озер. Небольшую группу образуют средние водоемы — 1,54% (244), суммарная площадь которых составляет 23,8% (5761,1 км²) акватории всех озер. Редко распространены большие — 0,09% (14) и очень большие — 0,02% (3) озера, занимающие соответственно 12,9% (3098,4 км²) и 14,2% (3438,4 км²) зеркала всех водоемов. Основные скопления озер и площадей их водной поверхности сосредоточены в лесостепи, самые незначительные — в лесной зоне. Причина такой неравномерности в размещении связана с климатическими условиями, и прежде всего — с распределением атмосферных осадков, новейшей геологической историей и современными рельефообразующими процессами. Ведущим из них является заболачивание.

В лесной зоне имеется 2393 водоема площадью 2061,5 км², что составляет наименьшую часть озерного фонда южных равнин Западной Сибири — 15,1% от общего количества озер и 8,5% от их водной поверхности. В этой зоне сосредоточено 15,7% всех очень малых, 12,4% — малых, 8,2% — средних и 6,6% больших озер. По размерам около 86% составляют водоемы до 1 км², 13% — от 1 до 10 км² и менее 1% озер имеет площадь свыше 10 км². Самое большое — оз. Уват — имеет площадь 189 км². Из средних озер наиболее значительными являются Большой Шишкарым — 41,0 км², Рахтово — 35,0 км², Дуван — 33,0 км². Акватория лесных озер исчисляется площадью (в км²) 2061,52, в том числе на очень малые озера приходится 665,47 (32,1%), малые — 825,15 (40,4%), средние — 381,9 (18,5%), большие — 189 (9,0%), что составляет соответственно в (%) — 14,2; 11,3; 6,6; 6,1 от общей площади одноименных групп озер юга Западной Сибири.

В лесостепной зоне сосредоточено более половины от общего количества водоемов исследуемой территории — 10339 (64,1%). Здесь располагается около 65% очень малых, 67% малых и 62% средних озер, 1/3 больших и очень больших озер. Среди водоемов лесостепи преобладают очень малые, на их долю приходится 82,0%. На втором месте стоят малые озера (16,5%), на третьем — средние (1,45%). Из последних наиболее крупными являются озера Тенис — 98,5 км², Эбейты — 91,0 км², Тандово — 87,8 км², Урюм — 85,0 км², Ик — 70,8 км², Медвежье — 64,5 км² и др. Больших озер в описываемой зоне пять (0,04%): Убинское — 440 км², Сартлан — 360 км², Черное — 224 км², Малые Чаны — 183 км², Салтаим — 110 км². Здесь же находится самый крупный водоем Западной Сибири — оз. Чаны — 1960,4 км². Площадь озер лесостепи 14677,91 км², что составляет 60,6% акватории водоемов юга Западной Сибири, в том числе 67,7% от площади всех малых, 67,7 % — малых, 59,7% — средних, 40,9% — больших

и 57,0% — очень больших водоемов. Из приведенной площади на долю очень малых озер приходится 3170,35 км² (21,6%), малых — 4875,61 км² (33,2%), средних — 3354,55 км² (22,8%), больших — 1317,0 (9,0%) и очень большого оз. Чаны — 1960,4 км² (13,4%).

Степная зона характеризуется превышением испарения над осадками, вследствие чего в степи небольшое количество озер, многие из которых являются самосадочными. В этой зоне находится лишь $\frac{1}{5}$ озер южных равнин Западной Сибири — 3162, в том числе 20% очень малых и малых, треть средних и более половины — больших и очень больших. По величине, как и в других зонах, среди степных преобладают очень малые — 80,8% (2554) и малые — 16,6 (525). Небольшую группу образуют средние водоемы — 2,2% (72). Реже встречаются большие озера, к ним относятся: Улькенкарой — 306,0 км², Шаглытениз — 262 км², Теке — 257,0 км², Кызыл-как — 174,0 км², Жалаулы — 171 км², Горькое — 140 км², Большое Топольное — 121,0 км², Кучук — 181, 0 км², Кишикарой — 100,8 км². Эти девять озер по численности составляют 0,3%. Группу очень больших озер образуют два озера: Селетытениз — 750,0 км² и Кулундинское — 728,0 км², на долю которых приходится 0,1% от общего числа озер степной зоны. Суммарная площадь степных озер — 7447,76 км², что составляет почти треть озер южных равнин Западной Сибири. При этом очень малые водоемы покрывают 849,4 км² (11,5%), малые — 1503,31 км² (20,2%), средние — 1903,6 км² (23,6%), большие — 1713,45 км² (23,0%) и очень большие — 1478,0 км² (19,0%).

Таким образом, основная масса озер сосредоточена в средней части южных равнин Западной Сибири, в пределах лесостепи. Из 15 894 водоемов 15 623 (98,3%) имеют площадь менее 10 км², остальные относятся к средним, большим и очень большим озерам Западной Сибири.

При проведении морфометрических подсчетов обращает на себя внимание удивительно постоянное соотношение отдельных групп озер в каждой зоне. Очень малые водоемы составляют свыше 80%, малые — от 13 до 16%, средние — около 1-2%, большие — менее 1% и очень большие — от 0 до сотых долей процента общего количества озер зоны. В то же время подсчеты С.Г. Водопьяновой [21] показали, что наряду с общностью отчетливо проявляются и межзональные различия в размещении озер. Так, сопоставляя структуру общей площади водоемов каждой зоны, она обращает внимание, что в направлении от лесной зоны к степной удельный вес площадей очень малых озер уменьшается почти в 3, малых — 2 раза. В то же время наблюдается увеличение доли площадей средних озер (от 18,5 до 25,6%), больших (от 9,0 до 23,0%) и очень больших (от нулевых значений до 19,8%).

Приведенные выше количественные показатели озерного фонда юга Западно-Сибирской равнины получены С.Г. Водопьяновой по картам 1947 года. В настоящее время, ввиду изменчивости уровня режима озер, эти показатели, вероятно, изменились. Тем не менее в целом главное соотношение озерных групп по зонам, очевидно, сохраняет свое значение.

В пределах Среднего Приобья, охватывающего среднюю часть бассейна р. Обь, в административном отношении — центральную и восточную часть ХМАО, изучением озер занимались В.А. Лезин и Л.А. Тюлькова [22]. Эта огромная территория, охватывающая фактически большую часть площади средней части Западной Сибири, характеризуется, по данным указанных выше авторов, обилием озер разной величины, которые очень неравномерно размещены на сильно заболоченной территории. Общее количество водоемов в этом районе — 200 987. Наибольшее количество озер расположено в правобережной части водосбора (93%), в левобережной части — 7%. Преобладают водоемы с

площадью зеркала менее 1 км² (около 99%). Озер с площадью зеркала более 10 км² насчитывается около 100. Только одно озеро (Тормэмтор) имеет площадь зеркала более 100 км². Общая площадь всех озер составляет 20694 км². Большинство озер являются внутриводораздельными. На их долю приходится в различных бассейнах рек от 85 до 97% от общего количества озер. Остальные озера расположены на суходолах. По отдельным водосборам озерность варьирует от 1,0% (р. Б.Юган) до 23% (р. Тромъеган). В среднем она составляет 6,3%. Наибольшая озерность наблюдается на правобережных притоках р. Обь. Расположение внутриводораздельных озер относительно речной сети в бассейнах рек Лямина, Пима, Тромъегана, Агана, северных притоков Ваха очень однообразно. Они распространены по всем заболоченным водоразделам, при этом центральные части речных водоразделов заняты наиболее крупными озерами, главным образом округлой формы. По мере продвижения от водораздельных пространств к руслам рек размер озер уменьшается, а очертания озер приобретают вытянутую форму. Вблизи рек вытянутость озер увеличивается, при этом линии длины таких озер принимают хорошо выраженную перпендикулярную ориентировку направления движения фильтрационных вод с болот. В связи с большой однотипностью озер выбор ключевых участков в пределах Среднего Приобья несколько упрощается, несмотря на общее большое количество озер.

В пределах северной половины Западно-Сибирской равнины, севернее Сибирских Увалов, морфометрические особенности озер детально изучены Н.П. Белецкой [23] только на ключевых участках различных генетических типов равнин (морской, ледниковой, водно-ледниковой, аллювиальной аккумуляции), обладающих повышенной озерностью.

В пределах морского типа равнин выделено четыре ключевых участка (Северо-Ямальский, Западно-Гыданский, Хадуттейский, Нижнетазовский). В их пределах находится 1652 озера. Из них в группу до 1 км² (0,5-0,9 км² по классификации Н.П. Белецкой) площади водного зеркала входят 51,8% (857) озер. В группу 1-5,0 км² (группы 1,0-1,9; 2,0-2,9; 3,0-3,9; 4,0-4,9 км² по Н.П. Белецкой) входят 764 озера (46,3%). В группу 5,1-10,0 км² (5,0-5,9; 6,0-6,9; 7,0-7,9; 8,0-8,9; 9,0-9,9 км² по Н.П. Белецкой) входят 26 озер (1,5%). Группа 10,1-50,0 км² (группы 10,0-14,9; 15,0-19,9; 20,0-50,0 по Н.П. Белецкой) включает 4 озера (0,3%). В группу с площадью водного зеркала более 50,0 км² входит 1 озеро (0,1%).

В пределах ледниково-аккумулятивного типа равнин выделено четыре ключевых участка (Таз-Енисейский I, Таз-Енисейский II, Танамский, Южно-Ямальский). В их пределах находятся 1828 озер. Из них в группу до 1 км² площади водного зеркала входят 54,4% (1001) озер. В группу 1-5,0 км² входят 787 озер (42,9%). В группу 5,1-10,0 км² входят 26 озер (1,4%). Группа 10,1-50,0 км² включает 21 озеро (1,15%). В группу с площадью водного зеркала более 50,0 км² входят 3 озера (0,15%).

В пределах аллювиальных равнин выделен один (Обской) ключевой участок. В его пределах находится 320 озер. Из них в группу до 1 км² площади водного зеркала входят 119 (37%) озер. В группу 1-5,0 км² входят 146 озер (45,2%). В группу 5,1-10,0 км² входят 34 озера (10,7%). Группа 10,1-50,0 км² включает 19 озер (6,1%). В группу с площадью водного зеркала более 50,0 км² входят 3 озера (1,0%).

Ключевой участок водно-ледниковых равнин взят Н.П. Белецкой [23] в пределах территории Сургутского полесья. В силу того, что эта территория была изучена выше по работе [22], мы ее не рассматриваем.

Естественно, что на такой большой территории сложно провести обследования тысяч озер, которые расположены в регионе. Поэтому будут выбраны ключевые регионы во всех природных зонах Западной Сибири. Количество озер, которые будут включены в обследование, будет зависеть от их значимости, принадлежности к классу размерности (по площади водного зеркала, км²). Все озера более 100 км², ввиду их значимости и редкости, включаются в обследование.

3. *Равномерность распределения и репрезентативность выборки для характеристики ландшафтных зон.* Данный принцип наиболее сложен в реализации, т.к. зависит от транспортных магистралей и доступности водного объекта (региона) для обследования. При развитой водной сети будет необходимо: 1% (минимального) и 10 % (оптимального) количества исследованных объектов от общего числа озер в регионе или природно-географической зоне.

Если оценивать это в свете количественных данных, то ситуация выглядит следующим образом. В пределах южных равнин Западной Сибири, наиболее доступных в транспортном отношении, в пределах указанной нормы в 3%, необходимо будет исследовать порядка 450-500 озер, из них в южной части лесной зоны 70-80, в лесостепной зоне около 310, в степной зоне 90-100 озер. В пределах Среднего Приобья, исходя из имеющихся данных по количеству озер и их градации по площади [22], необходимо изучить (в пределах 3% от общего числа) порядка 6000 озер, но исходя из однотипности озер (99% озер имеют площадь менее 1 км²) эту цифру можно заметно уменьшить. В пределах севера Западной Сибири, если исходить из цифр, полученных только для 3 ключевых участков, в пределах нормы представительства в 3% необходимо исследовать в целом около 114 озер, из них в пределах морских равнин около 50 озер, ледниково-аккумулятивных равнин — около 55 озер и аллювиальных равнин — около 10 озер. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что полученные цифры не полностью отражают зональное представительство озер в зоне северных равнин, в силу отсутствия сплошных морфометрических данных. Тем не менее они позволяют в первом приближении получить представление о требуемых масштабах работ (в расчете на возможность многолетних исследований).

4. *Исключение из исследований водных объектов, отражающих воздействие локальных антропогенных факторов:* водоемы зарегулированные и подвергающиеся воздействию каких-либо прямых стоков; озера менее 1 м глубиной (ламбины) и имеющие высокую проточность при соотношении площади водосбора к озеру более 100:1. Очевидно, что вышеназванные объекты не информативны в оценке последствий воздействия аэротехногенных потоков.

5. *Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод при постоянном жестком внутрилабораторном и периодическом (1-2 раза в год) внешнем контроле; использование единой системы стандартных растворов.*

Близкая система применяется при широкомасштабных исследованиях (обычно раз в пять лет) и оценке состояния озер европейских стран, Америки, Канады с 1980-х годов [34]. Она дает возможность провести анализ пространственно-временной изменчивости гидрохимических показателей водосборов, позволяет сформировать обобщенное представление о развивающихся тенденциях в регионе и является, на наш взгляд, интегральной результирующей уровня аэротехногенной нагрузки и природной чувствительности территории. Сочетание ландшафтно-географического, градиентного и картографического (ГИС-технологий) подходов к анализу основных параметров гидрохимии озер и рек использовано при оценке современного состояния качества вод в данной работе.

Отбор проб и определение химического состава вод. Пробы воды отбираются в полиэтиленовые бутылки фирмы «Nalgen®», материал которых не имеет сорбирующих свойств. Предварительно бутылки тщательно очищались в лаборатории. При отборе проб воды бутылки ополаскивались дважды водой озера, затем помещались в темные контейнеры и в охлажденном виде ($\sim +4^{\circ}\text{C}$) в сжатые сроки транспортировались в лабораторию. Для определения микроэлементов пробы фильтровали с использованием установки «Milipore», фильтрованные и нефилтрованные пробы подкисляли азотной кислотой и в подготовленном виде отправляли в лаборатории для дальнейшего анализа.

Химические анализы проб воды выполняются по единым методикам, внесенным в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, и в соответствии с рекомендациями [4], [35], [36].

Аналитическая программа работ включает в себя определение рН, электропроводности (χ), Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , щелочности (Alk), SO_4^{2-} , Cl^- , цветности (Цв), содержание органического вещества (ТОС) по перманганатной окисляемости, NO_3^- , NH_4^+ , общего азота TN, PO_4^{3-} , общего фосфора TP, Si и нефтепродуктов.

Химико-аналитические работы проводились в стационарной аккредитованной лаборатории. В отобранных пробах определялись:

- рН — потенциометрический метод;
- электропроводность при 20°C — кондуктометрическое определение;
- цветность — фотометрическое определение;
- сумма нитрат- и нитрит-ионов — восстановление нитрат-ионов до нитрит-ионов пропусканием через колонку с омедненным кадмием и спектрофотометрическое определение азотсоединения;
 - азот общий — окисление персульфатом калия в щелочной среде до нитрат-ионов, восстановление нитрат-ионов в нитрит-ионы кадмием, спектрофотометрическое определение азотсоединения;
 - фосфат-ионы — спектрофотометрическое определение фосфорно-молибденового комплекса с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты;
 - фосфор общий — разложение персульфатом калия в кислой среде, спектрофотометрическое определение голубого фосфорно-молибденового комплекса;
 - кремний — спектрофотометрическое определение в виде синего восстановленного кремнемолибденового комплекса;
 - перманганатная окисляемость — титриметрическое определение;
 - определение общего органического углерода (vario TOC, Elementar, Германия);
 - бихроматная окисляемость — титриметрическое определение;
 - щелочность — потенциометрическое титрование;
 - сульфат-ионы, хлорид-ионы — ион-хроматографическое определение (ICS-5000, Dionex, США);
 - калий, натрий, кальций, магний — методом капиллярного электрофореза;
 - нефтепродукты — методом ИК-спектроскопии.

Концентрации микроэлементов (Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, As, Sr и др.) в подготовленных водных пробах определялись атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией и пламенной атомизацией (ContrAA, Analytik Jena, Германия).

Контроль качества химических данных. Для контроля качества измерений рН, щелочности, концентраций хлоридов, сульфатов, щелочных и щелочноземельных элементов рекомендуется использовать специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, а также измеренной и расчетной электропроводности [37].

Ионный баланс. Основанием при аналитическом контроле гидрохимических образцов является допущение, что pH , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- представляют практически полный набор ионов, присутствующих в растворе. Этот подход может быть некорректен в случае вод с $\text{pH} < 5$, где алюминий и другие микроэлементы могут присутствовать в ионной форме. Фториды в большинстве случаев составляют незначительную часть ионного баланса. С другой стороны, на ионный баланс может оказывать влияние присутствие больших количеств органического вещества.

Контроль основан на *электронейтральности* водных проб. Общее количество отрицательно и положительно заряженных частиц, выраженных в милли- или микроэквивалентах на литр должно быть равно.

Величина допускаемого отклонения варьирует в зависимости от суммы концентраций ионов и от природы растворов.

Разница между суммой катионов и анионов в % (PD, percent difference) рассчитывается следующим образом:

$$\text{PD} = 100 * (\Sigma_{\text{кат}} - \Sigma_{\text{ан}}) / (0.5 * (\Sigma_{\text{кат}} + \Sigma_{\text{ан}}))$$

$$\Sigma_{\text{анионов}} = \text{щелочность} + \text{SO}_4 + \text{NO}_3 + \text{Cl}$$

$$\Sigma_{\text{катионов}} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}$$

Концентрации катионов и анионов выражаются в мкэкв/л (табл. 1).

Как отмечалось выше, в случае проб воды с $\text{pH} < 5$, важной составляющей в ионном балансе может быть алюминий, присутствующий в ионной форме. Необходимо также учитывать органическую составляющую. Поэтому для получения как можно более корректного баланса ионов необходимо рассматривать две версии расчета:

I — $\text{pH} \geq 5$ — баланс ионов рассчитывается на основе всех основных ионов;

II — $\text{pH} < 5$ — в расчет баланса ионов включаются Al, NH_4 , ТОС (общий органический углерод).

$$\Sigma_{\text{анионов}} = \text{щелочность} + \text{SO}_4 + \text{NO}_3 + \text{Cl} + \text{A}^{\text{n}}$$

$$\Sigma_{\text{катионов}} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K} + \text{Al} + \text{NH}_4$$

Таблица 1

Коэффициенты пересчета концентраций определяемых компонентов в эквивалентную форму и величины электропроводности эквивалентов

Определяемый компонент	Обозначение	Единицы измерения	Коэффициент пересчета в мкэкв/л	Электропроводность при 20° мкСм/см экв	Электропроводность при 25° мкСм/см экв
pH	pH		$10^6 * 10^{-\text{pH}}$	315.1	350.0
аммоний	NH_4	мкгN/л	0.07139	67.0	73.5
кальций	Ca	мг/л	0.0499*1000	54.3	59.5
магний	Mg	мг/л	0.08224*1000	48.6	53.1
натрий	Na	мг/л	0.04348*1000	45.9	50.1
калий	K	мг/л	0.02558*1000	67.0	73.5
щелочность	Alk	мкэкв/л	1	39.4	44.5
сульфаты	SO_4	мг/л	0.02082*1000	71.2	80.0
нитраты	NO_3	мкгN/л	0.07139	63.6	71.4
хлориды	Cl	мг/л	0.0282*1000	68.0	76.4
фториды	F	мкг/л	0.05263*1000	49.1	54.4

Органический анион (A^{n-}) может быть рассчитан на основе эмпирических зависимостей между A^{n-} и содержанием органического вещества, оцениваемого по перманганатной окисляемости [38].

Общий органический углерод (Total Organic Carbon):

$$TOC = 0,764 \text{ ХПК}_{Mn} + 1,55$$

Плотность заряда органического аниона ($CD_{орг.}$, charge density) в мкэкв/мг ТОС :

$$CD_{орг.} = 4,7 - 6,87 \cdot \exp(-0,332 \text{ ТОС}).$$

$$A^{n-} = \text{ТОС} \cdot CD$$

Зависимость между перманганатной окисляемостью и общим органическим углеродом (ТОС) была получена в Норвежском институте исследования вод (NIVA) для 178 озер Норвегии ($r=0,79$) [39].

Совершенно сходная зависимость была получена и для озер Кольского Севера. Следует отметить, что корректность данного уравнения подтверждается определением баланса ионов, который для 460 проб в среднем составлял 3%, и не превышал 10% для отдельных проб, что является хорошим показателем результатов анализа низкоминерализованных вод и определений органического аниона (A^{n-}).

В нормальных условиях для низкоминерализованных озерных вод разница в балансе анионов и катионов (PD) не должна превышать 3%. Более высокая разница указывает на недостаточную точность проведения аналитических процедур при определении одного или нескольких компонентов. В таблице 2 приводятся данные для низкоминерализованных вод и атмосферных выпадений, по которым оценивается качество измерений на основе PD для водных растворов, отличающихся по сумме ионов (Σ катионов и анионов). Выделено 3 балла в оценках; если результаты соответствуют первой графе, то качество измерений очень хорошее, соответственно, третьей графе — неудовлетворительное.

Таблица 2

Оценка результатов химических анализов проб воды анализов на основе процентной разницы в ионном балансе в пробах с различной концентрацией основных ионов минерализации (Σ ионов, мкэкв/л) (Schaug, 1988)

Категория проб	1	2	3
Σ ионов < 50	PD ≤ 60	PD > 60	
$50 \leq \Sigma$ ионов < 100	PD ≤ 30	30 < PD ≤ 60	PD > 60
$100 \leq \Sigma$ ионов < 500	PD ≤ 15	15 < PD ≤ 30	PD > 30
Σ ионов ≥ 500	PD ≤ 10	10 < PD ≤ 20	PD > 20

Сравнение измеренной и рассчитанной электропроводности. Электропроводность является мерой способности водных растворов проводить электрический ток. Эта способность зависит от типа и концентрации ионов и от температуры, при которой проводятся измерения. Электропроводность ($\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) определяется как:

$$K = G \cdot (L/A),$$

где G — удельная электропроводность (ом^{-1} , сименс) — величина, обратная удельному сопротивлению: $G = 1/R$, A — площадь электродов (см^2), L — расстояние между электродами (см).

Электропроводность зависит от типа и концентрации (активности) ионов в растворе. Величины эквивалентной ионной проводимости главных ионов при 20 и 25 °С приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Оценка результатов химических анализов проб воды на основе процентной разницы между измеренной и рассчитанной электропроводностью (CD) по отношению к измеренной электропроводности (мкСм/см 20° С, Schaug, 1988)

Категория проб	1	2	3
СМ≤30	CD≤30	CD>30	
СМ>30	CD≤20	20<CD≤40	CD>40

Зависимость эквивалентной проводимости от температуры различна для разных ионов. Таким образом, функция электропроводность-температура будет зависеть от химической композиции раствора. Поэтому величина коррекции электропроводности на температуру измерения является приближенной (упрощенной) — используется допущение «стандартной композиции» для поверхностных вод [40].

Этот подход может приводить к систематической ошибке в случае различных химических композиций, что относится и к автоматической температурной коррекции на кондуктометре. По этой причине предлагается измерять электропроводность растворов точно при $T \approx 25^\circ \text{C}$ (в интервале $24-26^\circ \text{C}$), а не при 20°C с дальнейшим пересчетом на 25°C .

Тщательное, корректное измерение электропроводности позволяет в дальнейшем использовать эту величину для проверки результатов химического анализа. Этот контроль основан на сравнении между измеренной электропроводностью (СМ) и электропроводностью (СЕ), рассчитанной путем умножения концентрации каждого иона на соответствующую эквивалентную ионную проводимость (ζ_i):

$$CE = \sum \zeta_i C_i$$

Для расчета используются те же ионы, которые рассматривались в ионном балансе, эквивалентная ионная проводимость ζ_i приводится в табл. 2 для 20 и 25°C .

Разница в процентах между измеренной и рассчитанной электропроводностью (CD) находится как:

$$CD = 100 * (CE - CM) / CM$$

Оценка результатов аналитических измерений на основе CD проводится по схеме, приведенной в табл. 3. Если результаты попадают в первую графу, то качество измерений высокое и соответственно цифра 3 характеризует неудовлетворительный результат измерений. При низкой ионной силе (ниже $0,1$ мэкв/л), например, в воде высокогорных озер или в пробах атмосферных осадков, расхождение между измеренной и рассчитанной электропроводностью должно быть не более 2% [41].

Ионная сила (I_c), в мэкв/л, может быть рассчитана, исходя из концентрации каждого иона следующим образом:

$$I_c = 0,5 \sum C_i Z_i^2 / W_i$$

где C_i — концентрация иона, мг/л; Z_i — абсолютная величина заряда иона; W_i — молекулярная масса иона.

Для ионной силы выше, чем $0,1$ мэкв/л, можно использовать коррекцию активности каждого иона, как было предложено в [42] и в Standard methods [35].

Для рутинной проверки результатов анализов как альтернатива используется график функциональной зависимости между измеренной и рассчитанной электропроводностью; отклонение результатов от линейности подтверждает наличие аналитической ошибки.

Если рассматриваются пробы с близким ионным соотношением и различной концентрацией ионов, то ожидается линейная зависимость между электропроводностью и суммой катионов и анионов. Линейность нарушается, если пробы различны по химическому составу; например, пробы с $\text{pH} < 4,5$ будут иметь при равной общей ионной концентрации более высокую электропроводность, чем пробы с $\text{pH} = 6,0$, т.к. ион водорода имеет более высокую эквивалентную ионную проводимость, чем другие ионы.

Межлабораторные интеркалибрации и качество проводимых измерений будут проводиться Норвежским Институтом Исследования Вод (NIVA) в рамках международной программы «Оценка и мониторинг трансграничного загрязнения рек и озер» (от 30 до 70 лабораторий Европы). Примеры такой интеркалибрации основных измерений ионной минерализации на основе программ [43], [44] приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Пример результаты интеркалибровки основных ионов минерализации, проведенной в рамках программы «Assessment and monitoring of acidification of rivers and lakes»

Параметр	Проба А		Проба В	
	результат	среднее значение	результат	среднее значение
PH	5.02	5.09±0.15	6.02	6.07±0.17
Электропров., мS/м	1.80	1.80±0.14	2.40	2.34±0.13
NO _x , мкг/л	51	57±6	162	158±9
Cl, мг/л	0.95	0.83±0.14	0.79	0.67±0.11
SO ₄ , мг/л	2.30	2.30±0.17	5.10	5.28±0.34
Ca, мг/л	0.77	0.88±0.12	1.42	1.59±0.20
Mg, мг/л	0.22	0.19±0.02	0.80	0.83±0.10
Na, мг/л	1.18	1.20±0.15	0.89	0.90±0.08
K, мг/л	0.51	0.52±0.05	0.20	0.20±0.03
Окисл. Мп, мгО/л	12.4	12.4±1.4	6.1	5.54±0.43
Al, мкг/л	270	270±36	180	170±22

Таблица 5

Пример результатов интеркалибровки металлов между 62 скандинавскими лабораториями и лабораторией России

Элемент, мкг/л	Порог определения, мкг/л	Теоретическая концентрация, мкг/л	Определения в России	Определения лабораторий скандинавских стран		
				медиана	среднее	станд. ошибка
As*	0.05	1.5	1.4	1.51	1.50	0.53
As**			10.5	10.20	10.20	1.47
Cd*	0.05	2.0	1.9	2.00	2.05	0.34
Cd**			1.3	1.10	1.11	0.15
Co*	0.2	20	20	20.00	20.90	4.67
Co**			26	25.30	25.30	4.27
Cu*	0.1	15	14	14.8	14.7	2.0

Окончание табл. 5

Cu**			30	29.4	28.9	3.6
Cr*	0.1	30	30	29.90	29.60	2.33
Cr**			24	22.00	22.20	3.17
Ni*	0.2	30	29	30.00	30.40	3.56
Ni**			25	23.70	23.80	2.84
Pb*	0.3	15	14	15.10	15.50	1.20
Pb**			4.8	6.39	6.04	1.50
Zn*	0.02	30	32	30.00	30.80	4.67
Zn**			21	20.0	20.3	2.3

Примечание. * — синтетические пробы.

** — пробы природной воды.

Таким образом, система отбора и хранения проб, использование современных методов и приборов аналитических измерений, а также внутрилабораторный контроль качества измерений и участие в международных интеркалибрациях дает нам уверенность при обобщении результатов и их научном анализе.

Заключение. Формирование химического состав вод определяется совокупным воздействием природных и антропогенных факторов. Анализ научной литературы по влиянию этих факторов на процессы формирования химического состава вод малых водосборов показал, что антропогенный фактор в глобальном масштабе, накладываясь на природные процессы, оказывает существенное влияние на них, стимулируя процессы эвтрофирования, закисления, а также обогащения вод токсичными микроэлементами, ПАУ, нефтепродуктами даже в тех случаях, когда водные системы не подвергаются воздействию прямых стоков.

Основные принципы исследования качества вод для выявления влияния аэротехногенных потоков загрязняющих веществ на водные системы выработаны на основе многолетних исследований авторов и обобщения международного опыта: 1) одновременность и сезонная сопоставимость результатов; 2) соответствие классов размерности водных объектов в исследованиях их природному распределению в регионе; 3) равномерность распределения и репрезентативность выборки для характеристики ландшафтных зон; 4) исключение из исследований водных объектов, отражающих воздействие локальных антропогенных факторов; 5) верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод при постоянном жестком внутрилабораторном и периодическом (1-2 раза в год) внешнем контроле; использование единой системы стандартных растворов.

Близкая система применяется при широкомасштабных исследованиях (обычно раз в пять лет) и оценке состояния озер европейских стран, Америки, Канады с 1980-х годов. Она дает возможность провести анализ пространственно-временной изменчивости гидрохимических показателей водосборов, позволит сформировать обобщенное представление о развивающихся тенденциях в регионе Западной Сибири.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин В.М. Вода и нефть (гидролого-экологические проблемы Тюменского региона). Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2010. 244 с.

2. Экологическое состояние, использование природных ресурсов, охрана окружающей среды Тюменской области. Обзор / Департамент недропользования и экологии Тюменской области. Тюмень, 2007. 245 с.
3. Бабушкин А.Г., Московченко Д.В., Пикун С.В. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод Ханты-Мансийского автономного округа–Югры. Новосибирск: Наука, 2007. 152 с.
4. ICP-Water report: Acidification of Surface Water in Europe and North America; Trends, biological recovery and heavy metals. NIVA-Report Water, 2007. 115 p.
5. Henriksen, A., Skjelkvale, B.L., Mannio, J., Wilander, A., Jensen, J.P., Moiseenko, T., Harriman, R., Graaen, T.S., Fjeld, E., Vuorenmaa, J., Kortelainen, P., Forsius, M. Results of national lake surveys 1995 in Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales. Norwegian Institute for Water Research, Oslo. Report 47/97. 1997.
6. Moiseenko, T.I. Critical Load of SO₄ for surface waters in the Kola region of Russia // Water, Air, and Soil Pollution. 1996. V. 2. P. 469-473.
7. Moiseenko, T. I. A Fate of Metals in Arctic Surface Waters. Method for Defining Critical Levels // The Science of the Total Environment. 1999. V. 236. P. 19-39.
8. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменений окружающей среды. М: Наука, 2010. 268 с.
9. Калинин В.М., Ларин С.И., Романова И.М., Коротких Д.М. Прогноз стока малых рек при изменении землепользования на водосборах (юга Тюменской области) // Мелиорация и водное хозяйство. 1995. № 2. С. 22-23.
10. Калинин В.М., Ларин С.И., Романова И.М. Малые реки в условиях антропогенного воздействия (на примере Восточного Зауралья). Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 1998. 220 с.
11. Алешина О.А., Катанаева В.Г., Ларин С.И. К оценке экологического состояния некоторых озер Викуловского района Тюменской области по гидробиологическим показателям // Вестник ТюмГУ. 2004. № 3. С. 113-119.
12. Катанаева В.Г., Ларин С.И., Ларина Н.С., Шевелева Т.В. Особенности гидрохимического режима озер Подтаежного Приишимья // Вестник ТюмГУ. 2004. № 3. С. 175-183.
13. Катанаева В.Г., Ларин С.И., Селянин А.В. Динамика ионного состава и общие закономерности гидрохимического режима озер лесостепного Приишимья // Вестник ТюмГУ. 2005. № 4. С. 146-159.
14. Катанаева В.Г., Алешина О.А., Ларин С.И. Зоопланктон лесостепных озер Приишимья разной минерализации // Вестник ТюмГУ. 2005. №5. С. 191-201.
15. Алешина О.А., Ларин С.И., Катанаева В.Г. К оценке состояния макрозообентоса в озерах средней лесостепи Тюменского Заишимья // Геоэкологические проблемы Тюменского региона: Сб. Вып. 2. Тюмень: Вектор Бук, 2006. С. 246-254.
16. Катанаева В.Г., Ларин С.И., Селянин А.В. Доминирующие процессы и приоритетные загрязнители озер лесостепной зоны Тюменского Приишимья // Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби, серия химическая. 2007. № 5 (49). С. 158-162.
17. Катанаева В.Г., Селянин А.В., Ларин С.И. Особенности химического состава вод озер лесостепного правобережного Приишимья // Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби, серия химическая. 2010. № 4 (60). С. 45-46.
18. Ларина Н.С., Дунаева А.П., Масленникова С.С., Ларин С.И. Формы накопления и миграции некоторых элементов в донных отложениях озера Пикетное // Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби, серия химическая. 2010. № 4(60). С. 58.
19. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 15. Алтай и Западная Сибирь. Вып. 3. Нижний Иртыш и нижняя Обь. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 423 с.
20. Атлас Тюменской области. Вып. 1. М.-Тюмень: ГУГК, 1971.
21. Водопьянова С.Г. Морфометрия и морфология озер южных равнин Западной Сибири // Закономерности развития рельефа Северной Азии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 62-72.

22. Лезин В.А., Тюлькова Л.А. Озера Среднего Приобья (комплексная характеристика). Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 1994. 278 с.
23. Белецкая Н.П. Морфометрия озерных систем северной половины Западно-Сибирской равнины // Закономерности развития рельефа Северной Азии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 73-88.
24. Белецкая Н. П. Морфология и морфометрия озерных котловин Петропавловского Приишимья // Географические науки. 1976. Вып. 6. Алма-Ата. С. 67-71.
25. Белецкая Н.П. Озерность. Карта. Масштаб 1:5000000 Атлас Ямало-Ненецкого автономного округа. ФГУП. Омск. 2004. С. 147.
26. Коваль А.Е. Территориальный анализ озерного природопользования (на примере Курганской области): Автореф. дисс. ... канд. геогр. наук. Пермь, 2005. 22 с.
27. Ласточкин В.А., Зашеина Л.В. Некоторые статистические данные распространения и морфологии озер Тобол-Ишимского междуречья // Работы Свердл. гидромет., обсерватории. Вып. 11. Свердловск, 1970. С. 151-154.
28. Муравлев Г. Г. Малые озера Казахстана. Алма-Ата, 1973. 178 с.
29. Поползин А.Г. Озера юга Обь-Иртышского бассейна. Новосибирск: Наука, 1967. 349 с.
30. Стариков К.З. Морфометрия озер // Озера Северного Казахстана. Алма-Ата, 1960. С. 5-21.
31. Филонец П.П., Омаров Т.Р. Озера Северного, Западного и Восточного Казахстана. Л., 1974. 137 с.
32. Фолитарек С.С. Некоторые вопросы охраны и преобразования природы // Охрана и преобразование природы лесостепи Западной Сибири. Новосибирск, 1976. С. 3-70.
33. Фолитарек С.С., Вострякова Н.В., Понько В.А. Гидрологическая изученность озер Западной Сибири и пути повышения их хозяйственного использования // Тр. Западно-Сибирского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. Вып. 26. Новосибирск, 1976. С. 46-57.
34. Jeffries, D.S. Canadian Acid Rain Assessment; Aquatic Effects. Published by the Authority of the Minister of Environment. Canada. Ontario. Burlington, 1997. 270 p.
35. Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater. American Public Health Association. Washington, 1992.
36. Mosello, R., Bianchi, M., Geiss, H. Acid Rain Analysis. Ispra: AQUACON-MedBas 1997. 47 p.
37. Wathne, B.M., Mosello, R. Qualiti Control of the Chemical Data. Norwegian Institute for Water Research, Oslo. C.N.R. Instituto Italiano di Idrobiologia, Pallanza, 1998.
38. Oliver, B.G., Thurmann, E.M., Malcom, R.L. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. 47. P. 2031-2035.
39. Henriksen, A., Kamari, I., Posch, M., Wilander, A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters // AMBIO. 1992. 21. P. 356-363.
40. Rodier, J. L'analyse de l'eau // Orleans: Dunod, 1984. 1365 p.
41. Miles, L.J., Yost K. J. Quality Analysis of USGS Precipitation Chemistry Data for N-Y. // Atmosf. Environ. 1982. 16. P. 2889-2898.
42. Stumm, W., Morgan, J.J. Aquatic chemistry. N-Y.: Wiley and Sons, 1981. 780 p.
43. Hovard, H. Intercomparison 0115. International Co operative programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes, Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 2007. 81 p.
44. Makinen, I. Interlaboratory Comparison Test. National Board of Water and the Environment, Research Laboratory. Helsinki, 1997. 126 p.