

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Геолого-географический факультет
Кафедра гидрологии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК

Руководитель ООП

д-р географ. наук, профессор

 В. В. Севастьянов

« 14 » июня 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ВЕРХОВЫХ
БОЛОТ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ**

(на примере участка Васюганского болота)

по основной образовательной программе подготовки магистра
направление подготовки 05.04.04 – Гидрометеорология

Чудиновская Людмила Александровна

Руководитель ВКР

канд. геол. минерал. наук, доцент

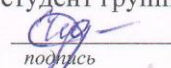
 Ю.А. Харанжевская

подпись

« 14 » июня 2019 г.

Автор работы

студент группы №02711

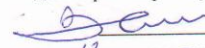
 Л. А. Чудиновская

подпись

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Геолого-географический факультет
Кафедра гидрологии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой гидрологии
доктор геогр. наук, профессор

 В.А. Земцов
«13» сентября 2014г.

ЗАДАНИЕ

по подготовке магистерской диссертации

магистранту Мудиновой Людмиле Александровне группы 02711
фамилия, имя, отчество

1. Тема магистерской диссертации Гидрохимический режим и химический состав вод верхового болота Томской области (на примере северо-восточного участка Васюганского болота)

2. Срок сдачи студентом выполненной магистерской диссертации:

а) на кафедре 17.06.2019

б) в ГЭК 19.06.2019

3. Исходные данные к диссертации Комплексное изучение гидрохимического режима верхового болота, оценка изменений концентрации химических веществ

цели и задачи исследования, объекты и методы исследования, методы оценки достоверности результатов
Задачи: исследовать содержание химических веществ в болотных водах; изучить их динамику. Объект: численные точки болотных микроанализов в пределах северо-восточной части Васюганского болота. Метод отбора образцов: природный вод, метод определения концентрации ионов, статистический метод.

4. Краткое содержание диссертации

Работа состоит из 6 глав: 1 глава - Природные условия северо-восточной части Васюганского болота; 2 глава - Методика проведения исследований; 3 глава - Изученность проблемы; 4 глава - Обзор работ исследователей; 5 глава - Особенности и условия формирования химического состава болотных вод; 6 глава - Гидрохимический режим верхового болота.

5. Указать предприятие, организацию по заданию которого выполняется диссертация

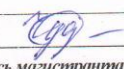
Сибирский ФГУП Северного кораблестроения и судостроения
ФГУП «СРЦ» РАН.

6. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных иллюстраций)

Иллюстраций - 68, таблиц - 9

7. Дата выдачи задания «13» сентября 2014 г.

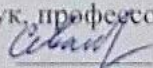
Руководитель магистерской диссертации доктор геогр. наук, профессор 

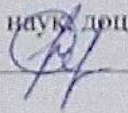
Задание принял к исполнению 13.09.2014 
дата, подпись магистранта

Решение руководителя выпускной квалификационной работы об объеме представления текста

Магистерская диссертация Чудиновской Людмилы Александровны, обучающейся по основной образовательной программе подготовки магистрантов направление подготовки 05.04.04 – Гидрометеорология «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОД ВЕРХОВЫХ БОЛОТ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ (на примере участка Васюганского болота)», размещается в электронной Научной библиотеке ТГУ без пятой и шестой главы, которая содержит материалы интеллектуальной деятельности в производственной сфере, имеющие потенциальную коммерческую ценность.

Рекомендую выкладку Магистерской диссертации в частичном объеме, в связи с содержанием действительной, или потенциальной, коммерческой ценности, в силу неизвестности их третьим лицам

Руководитель ООП
Доктор геогр. наук, профессор
Севастьянов В.В.  «14» «06» 2019 г.

Руководитель ВКР,
канд. геол.-минерал. наук, доцент
Харанжевская Ю.А.  «14» «06» 2019 г.

Аннотация

Работа состоит из введения 6 глав, заключения, списка использованных источников, проиллюстрирована 68 рисунками и 9 таблицами. Общий объем работы 117 страницы.

В магистерской диссертации рассмотрены факторы формирования химического состава и гидрохимический режим вод верховых болот Томской области в пределах северо-восточной части Васюганского болота. Изучены природные условия исследуемой территории. Проведен детальный анализ изменения химического состава болотных вод ключевого участка, на основе изучения химического состава вод исследуемых микроландшафтов верховых болот. Представлен подробный разбор компонентного состава болотных вод, проанализирована динамика химических элементов во времени под влиянием определенных факторов. Целью данной работы является комплексное исследование гидрохимического режима северо-восточной части Васюганского болота, а также оценка диапазона сезонных колебаний концентраций основных компонентов химического состава болотных вод.

ANNOTATION

The work consists of the introduction of 6 chapters, conclusion, list references, illustrated with 68 figures and 9 tables. The total amount of work is 117 pages.

In the master's thesis, the factors of formation the chemical composition and the hydrochemical regime of the waters high bogs the Tomsk region within the northeast part of the Vasyugan bog are considered. Studied the natural conditions of the study area. A detailed analysis of the changes in the chemical composition of the marsh waters the key area, based on the study of the chemical composition of the water studied microlandscapes of high bogs. A detailed analysis of the composition of the marsh waters is presented, the dynamics of chemical elements in time under the influence of certain factors are analyzed. The purpose of this work is a comprehensive study of the hydrochemical regime in the north-eastern part of the Vasyugan bog, as well as an assessment of the range of seasonal fluctuations in the concentrations of the main components the chemical composition of bog waters.

Содержание

Введение	6
1. Природные условия бассейна северо-восточной части Васюганского болота	9
1.1. Геологическое строение и рельеф	9
1.2. Климат	11
1.3. Поверхностные и подземные воды	12
1.4. Почвы	13
1.5. Растительный покров	14
2. Методика проведения исследования	17
2.1. Отбор проб природных вод	19
2.2. Порядок отбора проб атмосферных осадков	20
2.3. Методика определения химического состава болотных вод	21
2.4. Приборы и оборудование мониторинговых систем для определения условий формирования химического состава болотных вод	38
2.5. Статистические методы	41
3. Изученность проблемы	47
4. Обзор точек исследования	55
Заключение	58
Список использованных источников и литературы	60

Введение

В последнее время изучению болот уделяется огромное внимание. Это обусловлено рядом причин. Одна из них, это взаимосвязь болота, климата и человека. Однозначности в этом вопросе нет. Из всех точек зрения следует полагать, что болота резко реагируют на изменения климата и антропогенное вмешательство человека в систему «атмосфера-гидросфера-биосфера». Чтобы понять данную связь, в современном мире изучение болот становится с каждым годом всё актуальнее.

Интересным направлением этого изучения являются исследования, посвященные гидрохимическому режиму и химическому составу болот. Повышенное внимание к данной тематике можно объяснить несколькими фактами: формирование тех или иных химических элементов в атмосфере влияет на гидрохимический режим и химический состав болот, что в свою очередь определяется внедрением нового поставщика химических элементов не характерных естественной среде, в виде антропогенного вмешательства.

Многие страны стали уделять этому направлению большой интерес. В настоящее время изученность этого вопроса достаточна велика. Но точки зрения весьма разнообразны. Именно поэтому **целью** данной работы является комплексное исследование гидрохимического режима северо-восточной части Васюганского болота, а также оценка диапазона сезонных колебаний концентраций основных компонентов химического состава болотных вод.

В соответствии с поставленной целью, необходимо решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать природные условия исследуемой территории;
2. Провести полевые гидрохимические исследования;
3. Исследовать содержания химических элементов в болотных водах;
4. Рассмотреть анализ исходных данных в выявлении отличительных черт и общих закономерностей формирования химического состава и гидрохимического режима болотных вод;
5. Изучить временную динамику концентраций химических элементов и основных показателей;
6. Выявить взаимосвязи температурного и гидрохимического режимов.

Объекты исследования: ключевые болотные микроландшафты в пределах северо-восточной части Васюганского болота.

Предмет исследования: химический состав и гидрохимический режим вод верховых болот исследуемой территории.

Методы исследования: метод ключевых участков, методы полевых исследований, методы отбора образцов природных вод, методы определения химического состава, статистические методы, пакет программ Statistica, Excel, SASPlanet, ArcGis.

В данной работе мы рассмотрим вопросы, посвященные раскрытию факторов и условий, влияющих на формирование химического состава болотных вод, их современное состояние, а также рассмотрим гидрохимический режим. Теоретической основой исследования послужили научные труды ученых-географов, ботаников, гидрологов, ландшафтоведов, геологов посвященные изучению болотных геосистем и факторам образования болот, исследованию внутриболотного стока и гидрологического режима болот, а также растительного покрова болот, и химического состава природных вод такие ученые как А. И. Перельмана, В. В. Добровольского, В. П. Черняева, С. Н. Тюремнова, А. А. Земцова, Н. С. Евсеевой, Л.И. Инишевой, Е. Д. Лапшиной, О. А. Алекина, С. Л. Шварцева, И. Л. Калюжного, Ю. А. Харанжевской, а также материалы исследований Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа. Работа состоит из введения 6 глав, заключения, списка использованных источников и двух приложений, проиллюстрирована 67 рисунками и 9 таблицами. Общий объем работы 122 страницы. Главы посвящены раскрытию определенных тем:

1. Природные условия северо-восточной части Васюганского болота. Глава содержит разделы по геологическому строению и рельефу, климату, поверхностным и подземным водам, почвам, растительному покрову территории.

2. Методика проведения исследования. Глава посвящена последовательной схеме проведенных работ по изучению химического состава и гидрохимического режима болотных вод, а также использованию методов в ходе работ.

3. Обзор основных точек исследования. В данном разделе описываются природные особенности каждой точки.

4. Факторы формирования химического состава болотных вод. Глава описывает основные закономерности между образованием основных элементов и происходящими процессами в окружающей среде.

5. Гидрохимический режим. Глава раскрывает динамику изменения концентраций элементов во времени в зависимости от гидрометеорологических характеристик теплого и холодного периода.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что были применены новые методы и комплексный подход для исследования химического состава и гидрологического режима вод верховых болот северо-восточной части Васюганского болота, которые позволили проследить и выявить основные закономерности и особенности болотных вод исследуемого объекта. В ходе изучения, были получены с помощью статистического анализа результаты, которые подтвердили наличие фонового загрязнения территории.

Практическая значимость исследовательской работы заключается в том, что результаты исследования могут быть использованы в качестве основы для экологического мониторинга загрязнения поверхностных водных объектов. В дальнейшем с помощью разработанного анализа условий формирования химического состава болотных вод, можно прогнозировать, как изменяется химический состав болотных вод под воздействием изменения климата и как следствие к чему приводит перестройка химического состава болотных вод затем речных вод и как итог изменение химического состава океанических вод.

1. Природные условия бассейна северо-восточной части Васюганского болота

Исследуемая территория расположена на юго-западе Томской области и охватывает участок бассейна реки Чая (рис. 1).

Согласно природному районированию В.С. Хромых, исследуемый район относится к Васюганской провинции в Чаинском природном районе [1].



Рисунок 1 - Фрагмент спутникового снимка бассейна р. Чая [2].

1.1. Геологическое строение и рельеф

В геологическом отношении территория исследования расположена в пределах Западно - Сибирской эпигерцинской (эпипалеозойской) плиты, в геологическом строении которой выделяют фундамент и рыхлый мезозойско-кайнозойский чехол. В составе мезозойско-кайнозойского чехла выделяются три комплекса: нижне-, собственно- и верхнеплитный (неотектонический).

Олигоцен-четвертичный комплекс отложений чехла представляет особый интерес, поскольку в нем развиваются различные процессы рельефообразования, в том числе и болотообразование. Вследствие этого характеристика неотектонического комплекса пород дается более полно. Олигоценовые отложения достигают мощности 123 м. Это аллювиальные, озерные, озерно-аллювиальные и озерно-болотные породы. Среди них преобладают тяжелые суглинки и легкие глины, но широко развиты пески и алевроиты. Неогеновые отложения (рис. 2) с размывом залегают на породах олигоцена и имеют континентальный генезис, в разрезе преобладают пески.

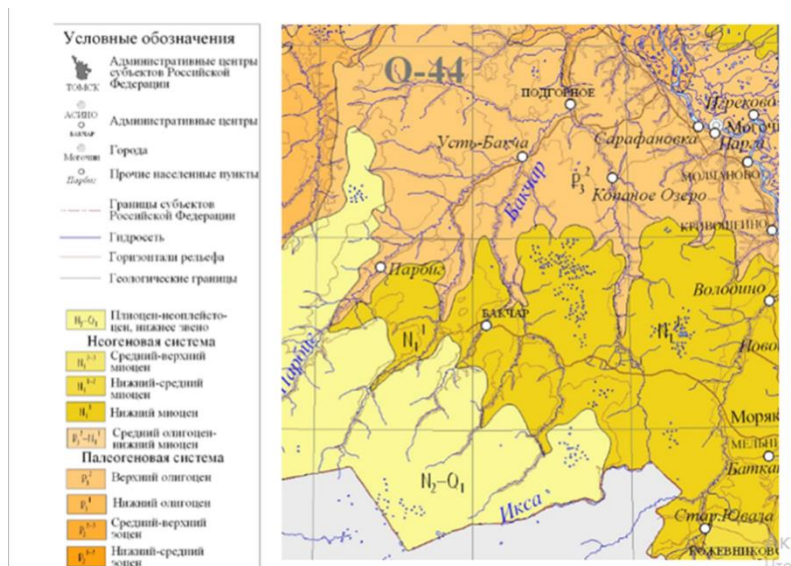
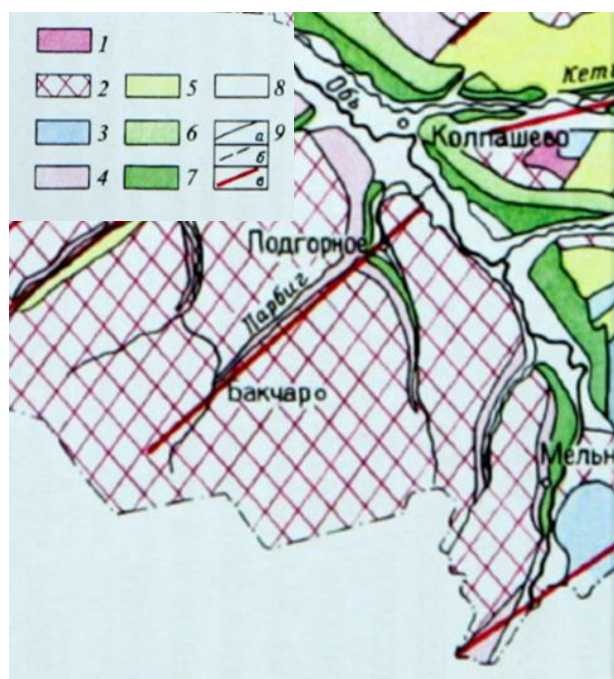


Рисунок 2 - Фрагмент геологической карты Томской области [3].

Четвертичные отложения. Мощность их достигает 69 м, при средних значениях 20-40 м. Древнейшие отложения четвертичной системы на территории Томской области распространены повсеместно в составе кочковской, смирновской свит и занимают все водораздельные пространства. Характеристика этих пород особенно важна, так как современный комплекс экзогенных процессов, в том числе и болотообразование, развивается в основном в покровных отложениях. Они залегают с поверхности и плащеобразно покрывают другие генетические типы рыхлых пород разного состава и возраста на различных геоморфологических уровнях. По гранулометрическому составу покровные отложения представлены преимущественно суглинками тяжелыми, в меньшей степени - легкими глинами, супесью, пылеватыми песками, которые залегают прослоями и линзами. Краткая характеристика четвертичных отложений, на поверхности которых происходит болотообразование, показывает, что при общей схожести свойств покровных нерасчлененных осадков верхненеоплейстоценового-современного возраста имеются и различия, связанные с генетическими особенностями материнских пород и их возрастом [3].

Бассейн р. Чая большей частью занят Васюганской наклонной равниной и граничит на востоке с Обь-Тымской низменностью. Васюганская равнина относится к положительным морфоструктурам, а Обь-Тымская низменность к отрицательным [1].

Васюганская наклонная равнина плоская заболоченная озерно-аллювиальная суглинистая. В нее на глубину 20-30 м врезана долина Чаи с хорошо развитой поймой и комплексом из трех надпойменных террас (рис. 3). Четко выраженные долины имеют также рр. Парбиг, Бакчар и Икса. Склон равнины, обращенный к Оби, сильно расчленен балками и оврагами. Абсолютные отметки равнины колеблются от 90 до 135 м [1].



Денудационно-аккумулятивный рельеф, водораздельные равнины: 1 - эоплейстоценового возраста; 2 - эоплейстоцен-ранннеоплейстоценового возраста; 3 - ранне-среднеоплейстоценового возраста; 4 - среднеоплейстоценового возраста. Водно-ледниковый рельеф: 5 - ложбины древнего стока средне-позднеоплейстоценового возраста. Эрозионно-аккумулятивный рельеф: 6 - третья надпойменная терраса позднеоплейстоценового возраста; 7 - вторая надпойменная терраса позднеоплейстоценового возраста; 8 - пойма голоценового возраста с фрагментами второй и первой надпойменных террас позднеоплейстоценового возраста. Прочие обозначения: 9а - границы геоморфологические установленные; 9б - границы геоморфологические предполагаемые; 9в - тектонические разломы

Рисунок 3 - Фрагмент геоморфологической схемы. Составленной Н.С. Евсеевой, В.А. Льготиным (2002) [4].

Рельеф преимущественно плосковершинный полого-увалистый на приводораздельных участках, переходящий в плоскую равнину [5]. Количественные показатели горизонтального расчленения территории составляют на юге от 0 до 10 м, в центральных районах от 10 до 30 м; вертикального от 0-0,6 км/км² [4].

1.2. Климат

Климат территории континентальный, с холодной продолжительной зимой, коротким теплым летом, поздними весенними и ранними осенними заморозками. Его формирование обусловлено взаимодействием трех основных климатообразующих факторов: солнечной радиации, циркуляции атмосферы, влиянием подстилающей поверхности [6].

Среднегодовая температура воздуха составляет -1,6°С. Продолжительность безморозного периода колеблется от 90 до 135 дней. В годичном цикле на территории прослеживается преобладание суммы отрицательных температур воздуха над суммой положительных. Самый холодный месяц – январь со среднемноголетней температурой от -18,5 до -20,5°С. Максимум температуры воздуха приходится на июль. Летом температурный

режим более устойчив, чем зимой. В июле температурные различия по территории сглаживаются, и температура в среднем составляет 18,2°C. Лето тёплое, влажное и сравнительно короткое, по среднегодовым данным летний период начинается в последнюю пятидневку мая.

Продолжительность солнечного сияния в год – более 1500 ч. Радиационный баланс положительный и в среднем за год колеблется в пределах 20-25 ккал/см². Большая часть солнечной радиации расходуется на испарение, таяние снега, нагревание почвы и воздуха.

При этом важную роль в формировании термического и водного режима территории играет наличие обширных заболоченных пространств. На несомненное влияние Васюганского болота указывает извилистая изотерма со значением -0,5°C. А из анализа поля относительного тренда температуры отмечено, что на всей территории, прилегающей к Васюганскому болоту, отмечается тенденция к потеплению [5].

Среднегодовое количество осадков составляет 485 мм. Наибольшее количество осадков выпадает в тёплый период года – июль, август. В зимнее время осадки выпадают преимущественно в твердом виде - это 29% от общего их количества за год. Снежный покров наблюдается в среднем, с середины октября до середины апреля. Устойчивый снежный покров образуется в конце октября. Снег удерживается в среднем 179 дней.

Особенности циркуляции атмосферы обуславливают преобладание зимой и в переходные сезоны на территории ветров южной четверти. В летние месяцы давление над территорией пониженное, а над Арктикой повышенное, что приводит к увеличению повторяемости северных ветров. Среднегодовая скорость ветра невелика 3,3 м/с, в годовом ходе максимум скорости отмечается в мае-апреле и октябре-ноябре. Увеличение скорости ветра при отрицательных температурах воздуха усиливает суровость климата. Скорости ветра северных румбов, небольшие и охлаждающий эффект создается в основном за счет низкой температуры воздуха. При южных ветрах охлаждающий эффект формируется совместным действием отрицательных температур и значительных скоростей ветра [6].

1.3. Поверхностные и подземные воды

Гидрографическая сеть представлена реками: Чая, Бакчар, Парбиг, Тетеренка. Галка, Икса, а также Татош. Реки извилисты.

Основным источником питания рек служат весенние талые воды, летом и осенью они подпитываются водой из болот, дождями и грунтовыми водами. Вследствие малого падения местности реки текут медленно, образуя извилистые русла, намывные отмели, старицы. Кроме рек на территории много болот и озер.

Река Бакчар протекает в Бакчарском и Чаинском районе Томской области и впадает в р. Чая, которая в свою очередь является притоком р. Обь. Площадь водосбора р. Бакчар 7310

км², длина 348 км. Притоки: рр. Тига, Пиза, Егоркина, Тикзо, Галка, Костиха, Тетеренка, Березовка, Логановка и внутриболотная малая р. Ключ. Река Бакчар имеет смешанное питание, с преобладанием снегового, характерно растянутое половодье. Она расположена на равнинной заболоченной территории в границах самого большого болота в мире – Васюганского. Территория отличается высокой заболоченностью и широким распространением верховых болот. Водный сток данной территории формируется за счет поверхностного и подземного питания и зависит от морфометрических характеристик и физико-географических условий бассейна. Подземное питание занимает третье место по объему поступающих в реку вод после снегового питания и дождевых вод. Именно подземное питание обуславливает постоянство и большую продолжительность стока реки в течение года [7].

В гидрогеологическом отношении – в пределах крупнейшего артезианского бассейна платформенного типа Западно - Сибирской равнины. В разрезе бассейна на большей части территории четко выделяются два гидрогеологических этажа. Верхний гидрогеологический этаж объединяет водонасыщенные слои четвертичных образований, отложения неогена и олигоцена. Нижний геологический этаж объединяет водоносные комплексы верхнего турона, средней юры и водоносный комплекс образований складчатого фундамента плиты. В подземном питании рек района исследований участвуют преимущественно неоген-четвертичные и палеогеновые водоносные комплексы [4].

1.4. Почвы

Почвенный покров района разнообразен (рис.4). Дренированные территории занимают дерново-подзолистые почвы. Это в основном придолинные участки рек. Широко распространены также серые лесные почвы. Из полугидроморфных почв наиболее часты дерново-подзолисто-глеевые, занимающие слабодренированные склоны междуречных равнин. Гидроморфные почвы преобладают на болотных типах. Район сильно заболочен (около 40% площади) [1].



Рисунок 4 - Фрагмент почвенной карты Томской области [8].

Аутоморфные почвы приурочены к повышенным элементам рельефа. К ним относятся дерново-подзолистые и серые лесные почвы. Дерново-подзолистые почвы формируются под покровом смешанных хвойно-лиственных и сосновых лесов с хорошо развитым мохово-травянистым покровом, а также под вторичными березово-осиновыми лесами. Они являются наиболее плодородными, содержание гумуса в них - до 6-7%.

Серые лесные почвы формируются на хорошо дренированных участках под пологом густых смешанных и березово - осиновых лесов.

Полугидроморфные почвы представлены болотно-подзолистыми, лугово-черноземными, серыми лесными глеевыми почвами. Встречаются в центральных частях междуречий, в понижениях рельефа под преимущественно заболоченными лесами. Наиболее распространены болотно-подзолистые почвы - переходные от дерново-подзолистых почв к болотным. Длительное избыточное увлажнение приводит к заболачиванию почв, сопровождающееся оторфовыванием верхних горизонтов и оглеением нижних.

Гидроморфные почвы характеризуются доминированием болотного почвообразовательного процесса на болотах и пойменного на поймах рек. Представлены торфяно-болотными верховыми, торфяно-болотными низменными, аллювиально-дерновыми и др.

Болотные почвы формируются в условиях постоянного избыточного увлажнения под специфичной влаголюбивой растительностью. Неполное разложение органических остатков, протекающее в условиях избытка влаги и недостатка кислорода, приводит к формированию на поверхности болотных почв органогенного (торфяного) горизонта.

Почвенный покров пойм весьма сложен и зависит от климатических условий, состава грунтов, рельефа, глубины залегания грунтовых вод, растительного покрова. Пойменным почвам свойственны особые условия развития, связанные с периодическим затоплением поймы, что вызывает перерыв в почвообразовании, а также с ежегодным отложением по пойме аллювиального насоса, что ведет к постоянному омолаживанию почв. На поймах рек выделяются аллювиальные дерновые, дерново-слоистые, дерново- глеевые, болотные почвы [9].

1.5. Растительный покров

Наибольшие площади занимают темнохвойно-березовые мелко-травяно-вейниково-осоковые леса, являющиеся производными от коренных елово-кедрово-пихтовых. Другие лесные ассоциации распространены мало. По окраинам болот на слабо дренированных местоположениях располагаются осоково-сфагновые березняки. Наиболее часто они встречаются в левобережной части бассейна Парбига, в верховьях Андармы, Тетеренки,

Бакчара, Иксы. В левобережной части бассейна Иксы их замещают берзовые хвощово-вейниковые леса.

Хвойных лесов немного. Наибольшие массивы кедрово-елово-пихтовых зеленомошно-мелкотравных лесов можно встретить в низовьях Иксы на дренированных склонах и увалах, местами в нижних частях бассейнов Андармы и Парбига,

Заболоченные травяно-сфагновые кедровники приурочены к правобережью низовий Бакчара, небольшие участки таких лесов встречаются в бассейнах верхнего Парбига и верхней Иксы. Сосновые кустарничково-сфагновые заболоченные леса растут по окраинам болот в основном на правобережье Бакчара, а также в междуречье Иксы и Татоша. Юг района занимает часть Большого Васюганского болотного массива, который языками протягивается на север по междуречьям (Иксинское, Бакчарское болота и др.). Распространены рямы, однако встречаются на больших площадях и грядово-мочажинные безлесные комплексы [1].

Сосново-осоково-кустарничково-сфагновое болото – «рослый рям». Высота древесного яруса, образованного высокорослой формой болотной сосны *Pinus sylvestris* f. *uliginosa* составляет 8-14 (16) м, сомкнутость крон – 0,4-0,7. Кустарничковый ярус образуют Багульник болотный (*Ledum palustre*) и Хамедафна болотная (*Chamaedaphne calyculata*) (рис. 5), с участием брусники (*Vaccinium vitis-idaea*, *V. myrtillus*, *V. uliginosum*). Характерно постоянное присутствие в травяном ярусе виды осок (*Carex globularis*), чье проективное покрытие может достигать местами 40-60%. В сплошном моховом покрове доминируют Сфагнум (*Sphagnum angustifolium* и *S. magellanicum*, с незначительным участием *S. fuscum* по наиболее повышенным элементам микрорельефа, а также *S. capillifolium*, *S. russowii*, *Pleuroziumschreberi*).



Рисунок 5 - Багульник и кассандра (фото Л.А. Чудиновской, 2016).

Кочковатые пушицево-сфагновые олиготрофные топи и мочажины. Основу растительного покрова и общий облик таких топей определяют весьма устойчивые во времени пушицево-сфагновые сообщества: пушица влагалищная (*Eriophorum vaginatum*), осока топяная (*Carex limosa*), Сфагнум (*Sphagnum balticum*, *S. papillosum*, *S. fuscum*). Характерный мелкокочковатый микрорельеф поверхности образуют пушицевые кочки, на которых

поселяются *Sphagnum fuscum* и олиготрофные кустарнички Хамедафна болотная (*Chamaedaphne calyculata*), подбел (*Andromeda polifolia*), клюква мелкоплодная (*Oxycoccus microcarpus*). Топяные участки между кочками заняты сплошным ковром *Sphagnum balticum* с большим или меньшим участием *S. papillosum*, нередко с примесью *Sphagnum jensenii*, *S. lindbergii*. По сфагновому ковру встречаются клюква (*Oxycoccus palustris*), Росянка круглолистная (*Drosera rotundifolia*), *Carex limosa*.

Осоково-шейхцеригово-сфагновые мочажины. Значительные площади в них, наряду с вышеописанными пушицево-сфагновыми сообществами, занимают осоково-шейхцеригово-сфагновые сообщества, в которых сочетаясь в разном соотношении доминируют *Carex limosa*, Шейхцерия болотная (*Scheuchzeria palustris*), *Sphagnum balticum*, *S. papillosum*, *S. jensenii*. Помимо доминантов в их составе постоянно присутствуют *Oxycoccus palustris*, *Drosera rotundifolia*, *D. anglica*, а в моховом покрове – *Sphagnum magellanicum*, *S. majus*, *S. fuscum*, *S. Lindbergii*. Из кустарничков наиболее обычны *Andromeda polifolia*, *Chamaedaphne calyculata*.

Осоково-сфагновые топи низинных болот. В основе из *Carex rostrata*, *C. limosa*, Вахта трехлистная (*Menyanthes trifoliata*), *Sphagnum fallax*, *S. majus*. Высота осок и кустарничков достигает 40-50 см. Из кустарничков обычны Береза карликовая (*Betula nana*) и *Chamaedaphne calyculata* образующие редкий (5-15%) ярус. В травяном ярусе доминирует *Carex rostrata*, покрытие которой нередко достигает 30-40%. С высоким постоянством ей сопутствуют *C. limosa*, *Oxycoccus palustris*, реже *Eriophorum vaginatum*. Сплошной моховой покров образует *Sphagnum fallax*, иногда с примесью *Sphagnum angustifolium* [10].

2. Методика проведения исследования

Изучение болот включает комплексные физико-географические исследования, которые состоят из трех основных этапов: подготовительного, экспедиционного и камерального.

В состав экспедиционных работ входили гидрометеорологические исследования на стационаре «Васюганский».

Гидрометеорологические наблюдения и исследования на болотах проводят для изучения их гидрометеорологического режима, водного и теплового балансов, а также происходящих в них гидрофизических процессов. Полученные результаты используют для решения различных научных и практических задач: установления влияния болот на водный режим рек, озер и водохранилищ; определения роли болот в формировании водного баланса речных и озерных водосборов; научного обоснования мероприятий по регулированию водного режима болот при их осушении и освоении; установления влияния природных и антропогенных факторов на гидрометеорологический режим болот; обоснования мероприятий по охране природной среды; усовершенствования методов изучения болот и гидрологических расчетов элементов их водного и теплового балансов и т. д.

Гидрометеорологические наблюдения и исследования на болотах ведут на стационарных специализированных болотных (воднобалансовых) станциях, а также при экспедиционных исследованиях болот. На болотных станциях изучают болота в пределах, закрепленных за ними районов, организуют и контролируют работу постов, обеспечивают необходимыми сведениями хозяйственные организации.

Стационарные исследования позволяют получать закономерности изменения гидрометеорологического режима болот за длительные периоды времени, экспедиционные – такие же закономерности, но в пространственном отношении и за более короткие сроки.

Задачами стационарных исследований болот являются:

1) изучение водного и теплового режима типичных для района болот (болотных массивов), находящихся в естественном состоянии, для получения всесторонней информации об элементах гидрометеорологического режима отдельных болотных микроландшафтов или всего массива в целом за длительный период времени;

2) изучение водного и теплового режима осваиваемых или освоенных болот (для сельского и лесного хозяйства, под торфодобычу, строительство и т. д.) для получения подробных сведений об элементах гидрометеорологического режима и их изменении под влиянием хозяйственной деятельности за длительные периоды времени.

3) изучение химического состава природных вод (болотных вод, атмосферных осадков), процессов миграции элементов в торфяной залежи.

4) изучение растительного покрова болотных фитоценозов.

В программу работ станции включают обследования болотных массивов изучаемого района, организацию и проведение исследований в зависимости от научно-производственных задач, физико-географических условий расположения, типов болотных массивов, состояния и характера их освоения.

В программу моих работ на стационаре Васюганский входил комплекс наблюдений:

- за уровнями болотных вод;
- за промерзанием и оттаиванием болота;
- за атмосферными осадками;
- за метеорологическим режимом болота и прилегающего к нему суходола;
- за составляющими радиационного баланса болота;
- за составляющими теплового баланса болота;
- за составляющими водного баланса болота;
- за химическим составом болотных вод;
- за изменением природных ландшафтов под влиянием естественных процессов и антропогенного воздействия;

Кроме стационарных наблюдений и исследований широкое развитие получили экспедиционные исследования болот, позволяющие за короткие периоды времени получать сведения о болоте (типология, растительный покров, глубины и стратиграфия торфяной залежи, внутриболотная гидрографическая сеть) и основных характеристиках его гидрологического режима. Этими исследованиями могут быть охвачены обширные территории болот и заболоченных земель. Полученные результаты полевых работ при наличии длительных стационарных наблюдений на болотах тех же типов позволяют с использованием данных стандартной метеорологической сети определять расчетные значения элементов водного и теплового режима слабо изученных или неизученных болотных массивов.

Задачами экспедиционных исследований болот являются:

- 1) изучение типологии и морфологии болотных массивов, строения и стратиграфии торфяной залежи, внутриболотной гидрографической сети (реки, ручьи, озера, топи);
- 2) изучение микрорельефа поверхности болот и его развития;
- 3) изучение водно-физических свойств деятельного слоя торфяной залежи неисследованных болот;
- 4) изучение гидрометеорологического и гидрохимического режима болот в течение 3-5 лет в целях получения исходных данных для корректировки расчетных

зависимостей водно-теплового режима слабо исследованных типов болот и болотных микроландшафтов.

Состав работ и наблюдений полностью соответствует составу работ по программе стационарных наблюдений на болотах.

Гидрофизические и гидрохимические работы при экспедиционных исследованиях выполняют в полном соответствии с программой стационарных наблюдений. По окончании полевых работ делают камеральную обработку данных наблюдений, анализ и обобщение полученных материалов и составляют научно-технический отчет. Результаты экспедиционных работ используют при решении вопросов, связанных с хозяйственным освоением болот, и при выполнении научных исследований [11].

2.1. Отбор проб природных вод

За химическим составом природных вод наблюдают на всех болотных станциях одновременно с изучением гидрометеорологического режима болотного массива. Эти исследования позволяют получить информацию о качестве воды и ее физико-химических свойствах, о водном питании болот и взаимодействии болотных, грунтовых и атмосферных вод, а также сведения для оценки загрязнения поверхности суши со стороны атмосферы.

На естественных болотах пробы воды отбирают в двух-трех наиболее распространенных микроландшафтах, приуроченных к различным частям массива.

На осушенных и освоенных болотах пункты отбора проб воды (один-два) располагают на основных элементах осушительной сети - коллекторных канавах (один-два пункта), а также в местах учета притока (стока) воды на осушительную систему (один-два пункта). На водотоках - водоприемниках осушительной системы пробы отбирают в 100 м выше и ниже впадения в водоприемник магистрального канала (два пункта).

Пробы воды на химический анализ на всех типах болот, кроме болот зоны многолетней мерзлоты, отбирают на пике и спаде весеннего половодья (при устойчивом понижении уровня), в сухой и дождливый периоды летней межени, во время осеннего паводка и в предзимний период (при появлении льда), т. е. по шесть проб в каждом пункте отбора.

Пробы атмосферных осадков отбирают на пике весеннего половодья, в летнюю межень, на пике осеннего паводка и в зимнюю межень (т. е. по четыре пробы в каждом пункте отбора) [11].

Отбор проб болотной воды осуществляли с глубины 40–50 см с периодичностью 1 раз в месяц с марта по сентябрь за период с 2012-2018 гг., в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отобранной болотной водой. Перед отбором проб водоотборные колодцы вычерпывали, чтобы исключить разбавление вод за счет атмосферных осадков. Сразу после отбора определяли температуру воды и неустойчивые компоненты pH, O₂, CO₂,

проводили консервацию проб для определения $\text{Fe}_{\text{общ}}$, NO_3^- , NH_4^+ . Консервацию проб для определения аммония и нитрат ионов осуществляли добавлением хлороформа, для определения железа общего добавляли концентрированную соляную кислоту до pH менее 2. Определение содержания, растворенного O_2 в болотных водах, проводилось до вычерпывания водоотборных колодцев с использованием оксиметра Oxi 3205 фирмы WTW (Германия). Величину pH измеряли с помощью полевого прибора pH-200 фирмы HM Digital (США). Определение растворенного углекислого газа проводили титрованием проб раствором NaOH в присутствии сегнетовой соли и индикатора фенолфталеин [34].

2.2. Порядок отбора проб атмосферных осадков

Отбор проб атмосферных осадков сборником атмосферных осадков. производится в течение месяца. Отбор проб атмосферных осадков производится с целью измерения содержания химических элементов, входящего в состав воды.

Непосредственно перед отбором проб атмосферных осадков (перед началом дождя или снегопада) приемный сосуд сборника осадков, установленного по (Сборник атмосферных осадков по ГОСТ 17.1.5.04-81 [33]) на стойке такой высоты, чтобы верхняя кромка приемного сосуда сборника осадков находилась на высоте не менее 2 м от уровня земли., следует тщательно промыть и несколько раз сполоснуть дистиллированной водой.

Если осадки идут с перерывами, то в перерывах приемный сосуд следует закрывать.

Если в перерывах между выпадениями осадков вода не сливается из приемного сосуда, то поверхность воды в приемном сосуде для предохранения от испарения следует покрыть вазелиновым медицинским маслом.

По окончании осадков в виде дождя приемный сосуд следует немедленно убрать с площадки, встряхнуть и, используя тщательно вымытые воронки, перелить в бутыль.

После прекращения снегопада приемный сосуд следует закрыть крышкой и перенести в теплое помещение, чтобы снег растаял без подогрева. После таяния снега приемный сосуд со снеговой водой следует встряхнуть и, используя тщательно вымытые воронки, перелить в бутыль. Бутыль тщательно закупоривают и маркируют маркерным карандашом для стекла, указывая дату отбора проб атмосферных осадков, продолжительность и вид осадков.

В эту же бутыль следует сливать все осадки, которые собраны в течение месяца, для чего она должна быть достаточно большой. Осадки, собранные в бутылки, тщательно перемешивают. Для проведения химического анализа из отобранной месячной пробы следует отлить необходимое количество воды (от 300 до 1000 мл) в чистую полиэтиленовую бутылочку, остальную воду вылить. Если в течение месяца осадков было мало, то в качестве месячной пробы для анализа берется вся проба.

После отбора месячной пробы заполняется сопроводительный талон.

Для предотвращения изменения состава проб атмосферных осадков при их сборе, хранении и пересылке необходимо выполнять следующие условия: - не допускать испарения пробы, так как содержание трития в ней будет завышено из-за разницы в скорости испарения тритиевой и обычной воды; - не допускать длительного контакта пробы с атмосферным воздухом; - не допускать загрязнения пробы посторонней водой и пылью; - для хранения осадков необходимо использовать герметично закрываемые бутылки [12].

Основой исследований послужили материалы: 1) данные о химическом составе болотных вод и атмосферных осадков полученные в лаборатории СибНИИСХиТ с 2012-2018 гг.; 2) ежегодные данные по температуре воздуха и количества атмосферных осадков за 2011 – 2015 гг. станций ФГБУ Западно - Сибирское УГМС Росгидромета [35].

Методика исследований включала: 1) полевые геоботанические, гидрохимические исследования, выполненные составе экспедиций СибНИИСХиТ 2015-2018 гг.; 2) исследование компонентного состава природных вод проводился в аккредитованной лаборатории СибНИИСХиТ; 3) анализ полученных данных с помощью пакета программ Statistica.

2.3. Методика определения химического состава болотных вод

Химический анализ воды является «одной из ветвей обширной области химии – аналитической химии, занимающейся разработкой способов определения химического состава различных веществ.

Аналитическая химия подразделяется на два раздела: 1) качественный анализ, отвечающий на вопрос о том, из каких элементов (ионов, простых или сложных веществ) состоит исследуемое вещество; 2) количественный анализ, разрешающий вопрос о том, в каких количественных соотношениях, содержатся составные части в этом веществе.

Для количественного определения химического состава воды применяют главным образом методы объемного и весового анализа, а также некоторые физико-химические методы. В свою очередь последние, подразделяются на методы: колориметрический, нефелоскопический, спектроскопический, фотометрический [15].

В данной работе использовался количественный анализ и его физико-химические методы:

Методика выполнения измерений массовой **концентрации ионов NH_4^+** в природных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. Он основан на взаимодействии NH_4^+ - ионов с тетраидомеркуратом калия в щелочной среде $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$ (реактив Несслера) с образованием коричневой, нерастворимой соли. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации NH_4^+ - ионов в растворе пробы. При подготовке к

выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление вспомогательных, градуировочных растворов.

Приготовление основного стандартного раствора хлористого аммония с массовой концентрацией ионов аммония $0,1 \text{ мг/см}^3$ (100 мг/дм^3): $(0,2965 \pm 0,001) \text{ г}$ аммония хлористого, предварительно высушенного в течение 2 часов при температуре $(100 - 105) ^\circ\text{C}$, помещают в стакан, растворяют в небольшом количестве безаммиачной дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , а затем доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит $0,1 \text{ мг NH}_4^+$. Приготовленный раствор хранят в банке из темного стекла не более 6 месяцев при температуре $(2 - 10) ^\circ\text{C}$. При наличии ГСО: раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см^3 раствора должен содержать $0,1 \text{ мг NH}_4^+$.

Далее строится градуировочный график. Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов аммония от $0,05$ до 4 мг/дм^3 . Погрешность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает $2,5 \%$. Приготовленные градуировочные растворы анализируют в соответствии с процедурой выполнения анализа, а именно: добавляют $1,0 \text{ см}^3$ раствора Сегнетовой соли и тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см^3 реактива Несслера и снова перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность. Окраска смеси устойчива в течение 30 мин. В качестве холостой пробы используют безаммиачную дистиллированную воду с добавлением всех реактивов ($1,0 \text{ см}^3$ раствора Сегнетовой соли и 1 см^3 реактива Несслера). Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочной характеристики каждый раствор необходимо фотометрировать трижды с целью усреднения данных, выявления и исключения грубых промахов.

График строят по полученным результатам измерений в координатах оптическая плотность - концентрация ионов аммония (мг/дм^3).

Проверка линейности градуировочной характеристики проводится согласно действующему нормативному документу по градуировочным характеристикам. Градуировочную характеристику устанавливают заново при смене партии основных реактивов (реактива Несслера), после ремонта спектрофотометра (фотоэлектроколориметра), но не реже одного раза в квартал.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза перед выполнением серии анализов. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 1 образца).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot \sigma_{\text{РЛ}}, (1)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации NH_4^+ в образце для градуировки, мг/дм³;

C - значение массовой концентрации NH_4^+ в образце для градуировки, мг/дм³;

$\sigma_{\text{РЛ}}$ - среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Полученный результат обрабатывается при помощи формулы:

$$X = \frac{C \times 1000 \times n}{V}, (2)$$

где C -содержание ионов аммония, найденное по калибровочному графику, мг; V -объем пробы, взятой для анализа, см²; $n=1$ при прямом определении ионов аммония, $n=10$ при определении с предварительной отгонкой аммиака.

За результат анализа $X_{\text{ср}}$ применяют среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1, X_2 . [13]:

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, (3)$$

Методика измерений массовой концентрации NO_3^- -ионов в природных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление вспомогательных, градуировочных растворов. Основной градуировочный раствор нитрат-ионов с массовой концентрацией 0,1 мг/см³:

1) Раствор готовят из ГСО в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией.

1 см³ раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

2) Навеску (0,1631 г) калия азотнокислого, предварительно высушенного при 105 °С, помещают в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ дистиллированной воды,

переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см³ раствора должен содержать 0,1 мг нитрат-ионов.

Построение градуировочного графика. В ряд колориметрических пробирок вместимостью 10 см³ пипеткой последовательно отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 см³ рабочего градуировочного раствора нитрат-ионов и доводят дистиллированной водой до метки. Содержание нитрат-ионов в растворах соответственно равно 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 мг/дм³. Растворы переносят в фарфоровые чашки, добавляют 2 см³ раствора салициловой кислоты (или 2 см³ раствора натрия салициловокислого) и выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха. После охлаждения сухой остаток смешивают с 2 см³ концентрированной серной кислоты и оставляют на 10 мин. Затем содержимое чашки разбавляют 10 - 15 см³ дистиллированной воды, приливают приблизительно 15 см³ раствора гидроксида натрия и сегнетовой соли, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, смывая стенки чашки дистиллированной водой, охлаждают колбу в холодной воде до комнатной температуры, доводят дистиллированной водой до метки и полученный окрашенный раствор сразу фотометрируют при $\lambda = 410$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 мм. Одновременно с обработкой градуировочных растворов проводят «холостой опыт» с дистиллированной водой, который используют в качестве раствора сравнения. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации нитрат-ионов в мг/дм³.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов). Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(ТОЕ)}, \quad (4)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации нитрат-ионов в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации нитрат-ионов;

$u_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график [14].

Массовую концентрацию нитрат-ионов, X (мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot K, \quad (5)$$

где C - содержание нитрат-ионов, найденное по графику, мг/дм³;

K - коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (6)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (7)$$

где r - предел повторяемости [14].

Методика измерений массовой концентрации SO_4^{2-} -ионов в природных водах турбидиметрическим методом. Он основан на образовании стабилизированной суспензии сульфата бария в солянокислой среде с последующим измерением светорассеяния.

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление вспомогательных, градуировочных растворов и градуировка фотометра (спектрофотометра). Приготовление градуировочных растворов: в шесть мерных колб вместимостью 50 см³ помещают по 20 см³ осадительного раствора и затем в пять из них приливают по каплям 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ рабочего раствора сульфат-иона с концентрацией 100 мг/дм³, что соответствует его содержанию 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг в 50 см³, и затем содержимое всех колб (включая колбу, в которую сульфат-ион не добавляли) разбавляют до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивают в течение 30 сек и через 5 - 10 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно раствора, приготовленного без сульфат-ионов.

Построение градуировочного графика: через 5 - 10 мин после приготовления растворов измеряют оптическую плотность (не менее пяти отсчетов) полученных растворов при длине волны 600 - 670 нм в зависимости от спектральных характеристик светофильтра, входящего в комплект прибора. При использовании спектрофотометров измерения производят при длине волны 650 нм. Толщина поглощающего слоя - 30 или 50 мм, раствор сравнения - первый градуировочный раствор (без сульфат-иона). Вычисляют среднее арифметическое

полученных значений оптической плотности и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность - содержание сульфат-ионов в растворах градуировочной серии, мг. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене партий реактивов, но не реже одного раза в месяц. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов). Измеряют оптическую плотность (не менее 5 измерений) и находят среднее арифметическое полученных значений. Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 1,96\sigma_{R_L}, (8)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации сульфат-ионов в образце для градуировки;

σ_{R_L} - среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, установленное при реализации методики в лаборатории.

Пробу сточной воды фильтруют через фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата. Затем анализируют две аликвотные порции воды. Содержание сульфат-ионов в аликвотной порции должно составлять 0,2 - 1,5 мг, желательно 0,5 - 1,5 мг.

В три мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают по 20 см³ осадительной смеси, затем в две из них по каплям вносят 1 - 20 см³ анализируемой пробы. Содержимое всех колб быстро доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают в течение 30 сек и через 5 - 10 мин (точное значение времени выдержки должно быть таким же, как и при приготовлении градуировочных растворов) измеряют оптическую плотность растворов проб относительно раствора, приготовленного без введения пробы. Условия измерения оптической плотности те же, что и при построении градуировочной зависимости.

Вычисляют среднее арифметическое полученных значений оптической плотности для каждого из двух растворов проб и находят при помощи градуировочной зависимости содержание сульфат-ионов в отобранной аликвотной порции анализируемой пробы воды, мг.

Массовую концентрацию сульфата вычисляют по формуле:

$$X = 1000 Q/V (9)$$

где X - массовая концентрация сульфат-ионов в пробе, мг/дм³;

Q - содержание сульфат-ионов в аликвотной порции пробы, найденное по градуировочному графику, мг;

V - объем аликвотной порции пробы, см³.

За результат измерения X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (10)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \cdot (X_1 + X_2) / 200, \quad (11)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в [16].

Методика выполнения измерений **жесткости** в пробах природных вод титриметрическим методом. Основан на титровании пробы воды раствором трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора эрихрома черного Т, в результате чего при рН около 10 образуются комплексные соединения трилона Б с ионами кальция и магния. Так как комплекс кальция более прочен, чем магния, при титровании пробы трилона Б взаимодействует с ионами кальция, затем с ионами магния, вытесняя индикатор, комплекс которого с ионами магния окрашен в вишнево-красный цвет, а свободной форме имеет голубую окраску. Полученный результат обрабатывается при помощи формулы:

$$X = \frac{C_{тр} \times V_{тр} \times 1000}{V}, \quad (12)$$

где X -общая жесткость воды, °Ж, $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента; $V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³; V -объем воды, взятой для определения, см³.

За результат анализа X_{cp} применяют среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 , X_2 формула (10) [17].

Методика выполнения измерений массовой концентрации Ca^{2+} в пробах природных вод титриметрическим методом. Основан на способности кальция образовывать с трилоном Б малодиссоциированное, устойчивое в щелочной среде соединения. Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора (мурексида) из розовой в красно – фиолетовую. Для увеличения четкости перехода окраски предпочтительнее использовать смешанный индикатор. Массовую концентрацию кальция находят по формуле:

$$X = \frac{20,4 \times C_{тр} \times V_{тр} \times 1000}{V}, \quad (13)$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента; $V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см³; V -объем воды, взятой для определения, см³; 20,4 – молярная масса эквивалента Ca^{2+} , г/моль. За результат анализа X_{cp} применяют среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 , X_2 формула (10) [18].

Концентрацию Mg^{2+} рассчитывали по разности жёсткости и содержания Ca^{2+} в болотной воде.

Методика измерений массовой концентрации **$Fe_{общ}$** в природных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Основан на образовании сульфосалициловой кислоты или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа (III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – с солями железа (II) и железа (III) (желтое окрашивание) [19].

Измерению массовой концентрации железа с применением раствора сульфосалициловой кислоты мешает собственная окраска пробы. Если окраска пробы сохраняется после проведения пробоподготовки, то окрашенную пробу обрабатывают, но без добавления сульфосалициловой кислоты. Измеряют оптическую плотность и найденную величину вычитают из полученного результата.

Для устранения мешающего влияния органических веществ пробу озоляют. При озолении пробы, в стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 см³ помещают аликвоту пробы в зависимости от содержания в ней железа (0,1 - 10,0 мг/дм³). Последовательно прибавляют 2,0 и 5,0 см³ концентрированной серной и азотной кислоты соответственно, накрывают часовым стеклом и кипятят смесь в вытяжном шкафу до появления густого белого дыма, после чего нагревание прекращают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют дистиллированной водой и нагревают до кипения для растворения труднорастворимых солей, фильтруют (в случае необходимости), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят измерения.

Если в обработке пробы нет необходимости, то к отобранному объему (100 см³ и менее) добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до 1/3 объема.

Полученный раствор с концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм³ фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2,0 см³ аммония хлористого, 2,0 см³ сульфосалициловой кислоты, 2,0 см³ аммиака, pH раствора должен составлять 7 - 8 (по индикаторной бумаге). Доводят до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивают и оставляют на 5 минут до развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание железа общего.

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией железа общего от 0,1 до 10,0 мг/дм³.

Неопределенность, обусловленная процедурой приготовления образцов для градуировки, не превышает 2,5 %. Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм³.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$|X - C| \leq 0,01 \cdot 1,96 \cdot C \cdot u_{I(ТОЕ)}, \quad (14)$$

где X - результат контрольного измерения массовой концентрации железа в образце для градуировки;

C - аттестованное значение массовой концентрации железа;

$u_{I(ТОЕ)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

Массовую концентрацию железа рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 100}{V}, \quad (15)$$

где X - массовая концентрация железа в анализируемой пробе, мг/дм³;

C - массовая концентрация железа, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

100 - объем, до которого была разбавлена проба, см³;

V - объем, взятый для измерений, см³.

При необходимости за результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{\text{ср}} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (16)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{\text{ср}}, \quad (17)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в [19].

Методика измерений массовой концентрации **СГ-ионов** в природных водах меркуриметрическим методом. Основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами ртути (II) с образованием малодиссацированного соединения хлорида ртути. Избыток ионов ртути (II) образует с индикатором дифенилкарбазоном в кислой среде ($\text{pH}=2,5 \pm 0,2$) окрашенное в фиолетовый цвет комплексное соединение, при появлении которого прекращают титрование.

Отмеряют достаточный для измерения объем профильтрованной и обработанной при необходимости анализируемой воды, переносят в коническую колбу для титрования, доводят, если необходимо, объем до 100 см^3 дистиллированной водой, добавляют $0,3 \text{ см}^3$ смешанного индикатора. Если анализируемый раствор окрашивается в желтый цвет, то добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до перехода желтой окраски в синюю, затем вводят по каплям раствор азотной кислоты до появления желтого окрашивания раствора, дополнительно приливают 1 см^3 раствора азотной кислоты (анализируемый раствор должен иметь $\text{pH} = 2,5 \pm 0,2$) и титруют раствором азотнокислой ртути до фиолетового окрашивания.

Если после добавления смешанного индикатора анализируемая проба окрашивается в синий цвет, то, исключив добавление раствора гидроксида натрия, добавляют по каплям раствор азотной кислоты до появления желтого окрашивания и далее поступают, как указано выше.

Холостое измерение проводят со 100 см^3 дистиллированной воды, проводя ее через весь ход анализа.

Точную нормальную концентрацию нитрата ртути, C (моль·экв/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{0,05 \cdot 10}{V}, \quad (18)$$

10 - аликвотная часть раствора хлористого натрия (NaCl), см³;

C - нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути [Hg(NO₃)], моль·экв/дм³;

V - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование раствора хлористого натрия, см³;

0,05 - нормальность раствора хлористого натрия.

Массовую концентрацию хлорид-ионов, X (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_n - V_0) \times C \times 35,45 \times 1000}{V}, \quad (19)$$

где V_n - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование анализируемой пробы, см³;

V_0 - объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см³;

C - нормальная концентрация раствора азотнокислой ртути;

35,45 - молярная масса эквивалента хлорида иона;

V - объем пробы, взятой на анализ, см³.

При необходимости за результат измерений X_{cp} принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (20)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 \cdot r \cdot X_{cp}, \quad (21)$$

где r - предел повторяемости [20].

Методика измерений массовой концентрации **CO₂**, **HCO₃⁻** в воде устанавливали титриметрическим методом. Метод основан на поглощении щелочью двуокиси углерода с образованием карбонат-ионов, переходящих при подкислении в гидрокарбонат-ионы. Количество растворенной двуокиси углерода определяют по разности между общей массовой концентрацией гидрокарбонат-ионов и массовой концентрацией их в исходной воде. Метод позволяет определять от 5 мг гидрокарбонат-ионов в пробе.

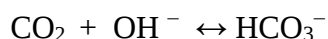
Подготовленную пробу количественно переносят в колбу для титрования, ополаскивая цилиндр небольшим количеством дистиллированной воды, вносят 2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора. Объем кислоты, израсходованный на титрование по фенолфталеину, в расчет не принимают. Далее добавляют 3 капли метилового оранжевого и продолжают титровать соляной кислотой до изменения цвета раствора из желтого в розовый. Массовую концентрацию гидрокарбонат-ионов определяют по ГОСТ 23268.3[21, 22].

Общую массовую концентрацию гидрокарбонат-ионов (X_1), г/дм³, вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot M \cdot 61}{V_2 - V_3}, \quad (22)$$

где V_1 - объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование по метиловому оранжевому, см^3 ; M - молярность раствора соляной кислоты; 61 - грамм-эквивалент гидрокарбонат-иона; V_2 - суммарный объем пробы и щелочной зарядки, см^3 ; V_3 - объем щелочной зарядки, см^3 .

Свободный оксид углерода (IV) содержится в природных водах и часто в дистиллированной воде. Его можно определить титрованием пробы воды с применением в качестве индикатора фенолфталеина. Свободный оксид углерода (IV) может титроваться как одноосновная кислота:



При этом индикатор показывает щелочную реакцию раньше, чем заканчивается титрование. Это является следствием того, что часть CO_2 находится в воде в свободном состоянии и только менее 1% связано с водой в угольную кислоту:



Угольная кислота реагирует со щелочью, при этом равновесие смещается вправо и CO_2 превращается в H_2CO_3 .

Этот процесс протекает медленно и поэтому при титровании воды раствором щелочи в присутствии фенолфталеина, цвет раствора становится розовым в самом начале титрования. Через 0.5 – 1 мин. розовая окраска исчезнет. Это явление наблюдается при титровании до тех пор пока вся CO_2 не превратится в H_2CO_3 .

Титрование считается законченным, если индикатор показывает щелочную реакцию в течение 5 мин. Во время титрования часть CO_2 может улетучиться, поэтому рекомендуется проводить предварительное титрование. Определив необходимое количество NaOH , при втором титровании почти всё это количество добавляют сразу и только потом титруют по каплям до точки эквивалентности. Так как содержание CO_2 в воде обычно не велико, то применяют 0,01N раствор щелочи. При титровании должен использоваться свидетель. В качестве свидетеля используется фосфатный буферный раствор.

В коническую колбу берут 200 мл пробы воды и добавляют 0,2 мл (10 капель) 1% раствора фенолфталеина. Раствор перемешивают.

Во второй колбе готовят свидетель. Для приготовления свидетеля берут 200мл анализируемой воды, 2,5 мл буферного раствора и 0,2 мл 0,01% раствора фенолфталеина.

Окраску анализируемой пробы сравнивают с окраской свидетеля. При этом возможно два случая:

- проба воды не окрашивается вовсе или окрашивается слабее свидетеля – это указывает на присутствие в ней свободного CO_2 .

-проба окрашивается сильнее, чем свидетель – это говорит об отсутствии свободного CO_2

Содержание CO_2 рассчитывается по формуле:

$$X_{\text{CO}_2} = 44 \cdot V \cdot N \cdot 100, (23)$$

При наличии свободного CO_2 пробу воды титруют 0,01 N NaOH. Число мг/экв NaOH необходимое для титрования равно числу мг/экв свободного CO_2 в 200мл пробы [36].

Концентрацию ионов K^+ , Na^+ – методом пламенной фотометрии (ПФА-378, Россия). Пламенный-фотометр ПФА 378 предназначен для измерения концентрации ионов щелочных и щелочно-земельных металлов в растворах путем измерения интенсивности их эмиссионных линий при распылении анализируемого раствора в пламени газовой горелки. Анализатор применяется на предприятиях водоснабжения, в химической, стекольной, металлургической и других отраслях промышленности. Анализатор производит измерение концентрации ионов элементов: натрия (Na), калия (K), лития (Li) и кальция (Ca). По условиям эксплуатации в части воздействия климатических факторов внешней среды анализатор относится к исполнению УХЛ категории 4.2 по ГОСТ 15150-69[23]. В основу работы пламенного фотометра положен метод фотометрии эмиссии химических элементов в пламени. Раствор, содержащий исследуемый элемент, в виде аэрозоля вводится в пламя газовой горелки. Эмиссионное излучение элементов разлагается в спектр оптической системой с использованием дифракционной решетки. Спектральное излучение регистрируется приемником на фотодиодной линейке. Микропроцессорная система фотометра измеряет интенсивность эмиссионных линий элементов и отображает результаты измерений на индикаторе в единицах концентрации исследуемого раствора.

50 см³ пробы воды фильтруем через мембранный фильтр 0,45 мкм, затем к 50 см³ пробы добавляем 2,5 см³ $\text{HNO}_3(\text{конц.})$. Подготовка проб воды для анализа осуществляется с добавлением и разбавлением спектроскопического буфера CsCl. Затем идет приготовление градуировочных растворов. Градуировочные растворы натрия и калия, используемые для установления градуировочной характеристики, можно готовить в одной колбе. При определении натрия и калия в качестве спектроскопического буфера используют раствор соли цезия. При приготовлении градуировочных растворов и раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50 см³ добавляют 5 см³ раствора соли цезия перед доведением объема до метки раствором азотной кислоты объемной доли 1 %.

При необходимости перед началом анализа во избежание загиба градуировочного графика в области высоких массовых концентраций и с целью повышения точности определения поворачивают щелевую горелку вокруг вертикальной оси на определенный угол

(величина угла подбирается экспериментально по виду градуировочной характеристики) или работают с круглой горелкой. Распыляют градуировочный раствор определяемого элемента максимальной массовой концентрации в пламени горелки для оптимизации и настройки прибора на максимальную эмиссию при требуемой длине волны. Затем распыляют градуировочные растворы в пламени горелки в порядке возрастания массовой концентрации определяемого металла и регистрируют интенсивность излучения. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний прибора от массовой концентрации определяемого элемента (мг/дм³), устанавливают автоматически в соответствии с программным обеспечением прибора по среднеарифметическому значению трех результатов измерений интенсивности излучения для каждого градуировочного раствора и раствора для сравнения. Раствором сравнения является раствор азотной кислоты, используемый для приготовления градуировочных растворов и содержащий такое же количество соответствующего спектроскопического буфера, что и градуировочные растворы. Распыляют подготовленные пробы в пламени горелки. Интенсивность излучения для каждого элемента фиксируют по среднеарифметическому значению трех результатов измерений, полученному в соответствии с программным обеспечением прибора. При анализе проб с высоким содержанием минеральных солей (например, морской воды) возникают существенные помехи в работе пламенного атомизатора из-за изменения эффективности распыления, осаждения солей внутри горелки, блокирования капилляра распылителя и щели горелки. При анализе таких проб рекомендуется их предварительно разбавлять, а также увеличивать время промывки системы ввода пробы и горелки между измерением образцов. Перед проведением серии анализов контролируются чистота посуды, качество используемых реактивов и фильтров путем предварительного анализа холостой пробы. Холостой пробой является дистиллированная вода, пропущенная через весь ход анализа.

При обработке результатов измерений содержания натрия, калия, лития и стронция в анализируемой воде следует учитывать разбавление пробы, в том числе при добавлении спектроскопического буферного раствора.

Массовая концентрация определяемого *i*-го показателя в пробе рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A_i \cdot V_i}{V}, \quad (24)$$

A_i - массовая концентрация определяемого *i*-го показателя в анализируемой пробе воды, найденная по градуировочной характеристике или рассчитанная с использованием градуировочных коэффициентов, мг/дм³;

V_i - объем пробы после разбавления, см³;

V - объем пробы до разбавления, см³ [24].

Минерализацию вод оценивали по сумме ионов.

Определение гуминовых кислот. Осадок гуминовых кислот промывают на фильтре несколькими небольшими порциями дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (5 капель серной кислоты на 300 мл воды), присоединяя промывные воды к фильтрату. Затем подставляют под воронку с фильтром мерную колбу емкостью 250 мл и растворяют осадок гуминовых кислот на фильтре 0,1 н. раствором едкого натра. Фильтр промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды, раствор в колбе подкисляют разбавленной серной кислотой (при появлении кислой реакции должна измениться окраска раствора), разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. Для определения ХПК отбирают из мерной колбы 50-250 мл полученного раствора гуминовых кислот (в зависимости от содержания гуминовых кислот) и выпаривают в широкогорлой плоскодонной колбе емкостью 100 мл на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают из бюретки точно 10 мл раствора бихромата калия в разбавленной (1:1) серной кислоте, насыпают 0,1 г сульфата серебра, осторожно перемешивают, вставляют в колбу маленькую воронку и нагревают на асбестовой сетке до кипения. Равномерное кипение поддерживают в течение 5 мин. Раствор должен сохранить при этом оранжево-желтую окраску, указывающую на присутствие избытка бихромата; если он стал зеленым, определение повторяют с меньшим объемом аликвотной порции раствора гуминовой кислоты. После кипячения колбу охлаждают, воронку и стенки колбы обмывают дистиллированной водой, переносят раствор без потерь в коническую колбу емкостью 250-300 мл, разбавляют дистиллированной водой до 75-100 мл, прибавляют 3-4 капли раствора ферроина или 10-15 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и оттитровывают избыток бихромата раствором соли Мора. Умножая величину ХПК на 3/8, получают приближенное содержание углерода гуминовых кислот в мг/л, умножая еще на 1,7, находят приближенное содержание самых гуминовых кислот в тех же единицах. **Определение общего содержания фульвокислот.** Кислый фильтрат после отделения гуминовых кислот собирают в мерной колбе емкостью 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. Отбрав после перемешивания 200 мл полученного раствора, выпаривают его досуха и определяют ХПК, как описано выше. При расчете результатов определения учитывают все проведенные выпаривания и разбавления. При пересчете ХПК на содержание углерода и содержание самих фульвокислот рекомендуется пользоваться коэффициентом 2,2 вместо 1,7.

Бихроматная окисляемость (ХПК). При кипячении в 50%-ной по объему серной кислоте бихромат окисляет большинство органических веществ и некоторые неорганические вещества. Для большей полноты окисления органических веществ прибавляют в качестве

катализатора сульфат серебра. Мешающее влияние хлоридов исключают, вводя в раствор сульфат ртути(II). После окисления избыток бихромата определяют титрованием раствором соли Мора. Сильно загрязненные воды разбавляют перед определением так, чтобы на окисление расходовалось не более 50% прибавляемого бихромата. Отбирают 20 мл пробы (или меньший ее объем, доведенный до 20 мл дистиллированной водой) и помещают в круглодонную колбу для кипячения. Прибавляют 10 мл 0,25 н. раствора бихромата калия, 0,4 г сульфата ртути (II), 0,4 г сульфата серебра, стеклянные шарики или кусочек пемзы. Смесь перемешивают и осторожно приливают к ней 30 мл концентрированной серной кислоты, после чего вставляют в колбу пришлифованный обратный холодильник и кипятят 2 ч. Затем охлаждают, отсоединяют холодильник, приливают в колбу 100 мл дистиллированной воды, смесь снова охлаждают, прибавляют 2-3 капли раствора ферройна или 5 капель раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют избыток бихромата титрованным раствором соли Мора до изменения окраски индикатора. Параллельно проводят холостой опыт с 20 мл дистиллированной воды. Бихроматную окисляемость (x) в мгО/л вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{2000 (a - b) k}{V}, \quad (25)$$

где, а - объем раствора соли Мора, израсходованной на холостой опыт, мл; b- объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование пробы, мл; k-поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора соли Мора к точно 0,25 н.; V - объем пробы, взятой для определения, мл; 8 - эквивалент кислорода.

Как было сказано выше, этим способом можно определять окисляемость и менее загрязненных вод (20-100 мгО/л). Окисление тогда проводят 0,025 н. раствором бихромата калия, а последующее титрование 0,025 н. раствором соли Мора. Расчет ведется по той же формуле с заменой 0,25 в числителе на 0,025. Точность получаемых результатов не превышает $\pm 10\%$, и их соответственно округляют. Следует учесть, что при работе с 0,025 н. раствором бихромата калия малейшие загрязнения колбы, холодильника и пр. органическими веществами приводят к очень большим ошибкам [25].

Определение $C_{орг}$ по СТП 0493925-008-93. Определение углерода водорастворимых соединений по методу Тюрина в модификации СибНИИТ основан на фотометрическом методе определения углерода органических соединений. При окислении гумуса раствором дихромата калия, углерод органические соединения превращаются в CO_2 , а Cr (VI) восстанавливается до Cr(III). Количество образовавшегося в процессе реакции Cr^{3+} эквивалентно содержанию углерода органических соединений (и других восстановителей) в навеске. Поэтому углерод органических соединений можно определять по количеству образовавшегося в процессе анализа Cr^{3+} . Для этой цели используют фотометрический метод.

Хром относится к группе переходных элементов, 3d-орбиталь которых не полностью заполнена электронами. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Cr^{3+} обладают собственной окраской.

Окраска чистого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в зависимости от концентрации меняется от желтой до красновато-оранжевой, окраска растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – зеленая. Спектры поглощения растворов также, как и окраска растворов, различны. После взаимодействия дихромата калия с водой измеряют оптическую плотность раствора в области длин волн, соответствующей максимуму поглощения излучения Cr^{3+} (590 нм), определяют количество Cr^{3+} и рассчитывают эквивалентное ему количество углерода органических соединений.

Применение фотометрического метода для определения органического углерода по количеству образовавшегося Cr^{3+} позволяет не устанавливать точные концентрации и объем, взятого для анализа навески раствора дихромата калия. Объем добавляемого раствора можно измерять с помощью мерного цилиндра.

Навески около 0,3 г помещают в конические колбы вместимостью 150 мл, приливают 20 мл сернокислого раствора дихромата калия и кипятят 5 мин, как это принято в титриметрическом варианте метода, или выдерживают 20 мин в термостате при температуре 140°. Содержимое колб количественно переносят в мерные цилиндры с притертой пробкой вместимостью 100 мл или разбавляют смесь водой до объема 100 мл в колбах, если на колбы предварительно была нанесена метка на уровне, соответствующем объему жидкости 100 мл. Смесь тщательно перемешивают и оставляют на ночь. Затем надосадочную жидкость осторожно сливают в кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм. «Нуль» прибора устанавливают по воде или по раствору контрольного опыта. Для построения калибровочного графика используют раствор глюкозы или сахарозы с концентрацией углерода 1 мг/мл. В конические колбы приливают 2,5; 5; 10; 15; 25 мл стандартного раствора глюкозы или сахарозы, содержимое колб выпаривают досуха на водяной бане, приливают 20 мл раствора дихромата калия, добавляют пемзу, кипятят 5 мин или выдерживают 20 мин в термостате при 140°, разбавляют водой до 100 мл, оставляют на ночь и затем определяют оптическую плотность раствора. Безусловно, окисление органического вещества в колбах и стандартными растворами проводят одним и тем же способом. Количество углерода находят по градуировочному графику.

Д.С. Орлов и Н.М. Гриндель (1969) считают возможным вычислять содержание углерода по уравнению:

$$C\% = \frac{A \cdot 0,003 \cdot 100}{k_{\lambda} \cdot l \cdot m}, \quad (26)$$

где A - оптическая плотность испытуемого раствора, l - длина кюветы в см, k_{λ} - показатель поглощения, равный оптической плотности раствора при длине волны λ , толщине слоя 1 см и молярной концентрации эквивалентов углерода ($1/4 C$), равной 1 ммоль/100 мл раствора; m - навеска, г [26].

Определение концентраций тяжелых металлов (Pb, Cu, Cd, Zn) осуществлялось с помощью вольтамперометрического анализатора TA-Lab (рис. 6).



Рисунок 6 - Вольтамперометрический анализатор TA-Lab.

Анализатор предназначен для измерения массовых концентраций элементов, анионов и катионов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии. Анализатор относится к анализаторам жидкости по ГОСТ 22729 [27]. Анализатор позволяет реализовать методы прямой, циклической и инверсионной вольтамперометрии с постоянноточковой, ступенчатой, дифференциальной импульсной и квадратно-волновой разверткой поляризующего напряжения. Определение элементов методом инверсионной вольтамперометрии основывается на двух основных стадиях:

- предварительное электронакопление элементов из анализируемого раствора на поверхности рабочего электрода путем поляризации рабочего электрода;
- регистрация тока растворения концентрата элемента с поверхности рабочего электрода при изменении поляризующего напряжения.

Аналитическим сигналом является максимальное значение тока растворения концентрата элемента. Концентрация элемента автоматически рассчитывается методом стандартных добавок аттестованной смеси определяемого элемента. Анализатор содержит три канала, предназначенных для измерений вольтамперометрическим методом и соответствующих трем электрохимическим ячейкам, что позволяет получать три результата анализа одновременно [28].

2.4. Приборы и оборудование мониторинговых систем для определения условий формирования химического состава болотных вод

Чтобы детально отследить факторы оказывающие влияние на химический состав болотных вод были исследованы, следующие характеристики: концентрации ионов K^+ , Na^+ ,

Ca²⁺, Mg²⁺, Fe_{общ}, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, Pb, Cu, Cd, Zn; T_{water} – температура воды в день отбора; ORP-окислительно-восстановительный потенциал; Cond-электропроводность, мкСм/см; BOC-бихроматная окисляемость, мгО/л; HA-содержание гуминовых кислот, мг/л; FA-содержание фульвов кислот, мг/л; TOC-содержание органического углерода, мг/л; FreeCO₂-содержание свободного углекислого газа, мг/л; SolubleO₂-содержание растворенного кислорода, мгО₂/л; WL-уровень болотных вод, см; М-минерализация мг/л; T_{peat}-температура торфяной залежи, °С средняя до глубины 1 м; T_{air}-температура воздуха, °С; P_{day}-количество атмосферных осадков в день отбора пробы, мм; P_{sum2}-суммарное количество атмосферных осадков за 2 недели до отбора проб, мм; P_{sum30} суммарное количество атмосферных осадков за 30 дней до отбора проб, мм; T_{sum2}-сумма температур атмосферного воздуха выше 10°С за период 2 недели до отбора проб, °С; T_{sum30}-сумма температур атмосферного воздуха выше 10°С за период 1 месяц до отбора проб, °С.

Исследование многолетней динамики процессов функционирования болот включает в себя определение следующих показателей:

- ✓ метеорологические параметры (атмосферные осадки, температура воздуха, атмосферное давление, скорость ветра)
- ✓ водно-тепловой режим торфяной залежи (снежный покров, промерзание-оттаивание, температура и влажность торфяной залежи)
- ✓ уровеньный режим (измерения уровней)
- ✓ гидрохимический режим

Измерение температуры и влажности воздуха проводится на 2-х высотах (0,1 и 2 м) с применением датчика температуры DS18B20 (ИМКЭС, Россия) в радиационной защите и датчика влажности воздуха НН-4021-003, скорость ветра определяется с применением датчика Davis Anemometer 6410, атмосферное давление – с применением цифрового барометрического датчика давления с интерфейсом ISP MPL115A1.

Исследование многолетней динамики температуры торфяной залежи также проводится с применением стационарно заложенных датчиков температуры DS18B20 (ИМКЭС, Россия), образующих зонд профиля температуры грунта с датчиками на глубинах: 0, 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 275 см с временным интервалом 4 часа (рис. 7).



Рисунок 7 – Датчики температуры, влажности, скорости движения воздуха и количества атмосферных осадков, слева. Датчики температуры торфяной залежи, справа (фото сотрудников СибНИИСХиТ).

Измерение высоты снега проводится маршрутным способом с измерением высоты снега через 5 м с использованием снегомерной рейки М-103М и плотности снега через 50 м с помощью снегомера весового ВС-43М и в стационарном режиме, а также с применением автоматического датчика высоты снежного покрова DS18B20 (, ИМКЭС, Россия) с временным интервалом 4 часа (рис. 8, 9).



Рисунок 8 – Датчик высоты снега (фото сотрудников СибНИИСХиТ).

Рисунок 9 – Измерение высоты снега маршрутным способом (фото сотрудников СибНИИСХиТ).

Гидрологические наблюдения включают в себя измерения уровней болотных вод в специально оборудованных колодцах с помощью рулетки относительно репера, установленного в дно колодца до подстилающего грунта, а также с помощью автономного дифференциального датчика давления 26PC15SMT (САМ, ИМКЭС СО РАН). Уровень болотных вод измеряется в сантиметрах относительно средней поверхности болотного микроландшафта в каждом из пунктов наблюдений с интервалом 5-10 дней с апреля по ноябрь в ручном режиме и до возникновения устойчивого снежного покрова. Интервал измерения уровней болотных вод с применением автономного дифференциального датчика давления составлял 4 часа, а мониторинг уровней проводился круглогодично.

Изучение гидрохимического режима включает в себя отбор проб болотных и речных вод для определения их макро- и микрокомпонентного состава в сезонном режиме с периодичностью 1 раз в месяц, что было описано вышеприведенном разделе.

Измерение кислорода проводится с помощью оксиметра Oxi 3205 фирмы WTW(Германия) (рис. 10).



Рисунок 10 - Оксиметр Oxi 3205 (фото сотрудников СибНИИСХиТ).

Контроль электропроводности вод также осуществляется с помощью портативного кондуктометра HANNAHI 8733 (Румыния) (рис. 11).

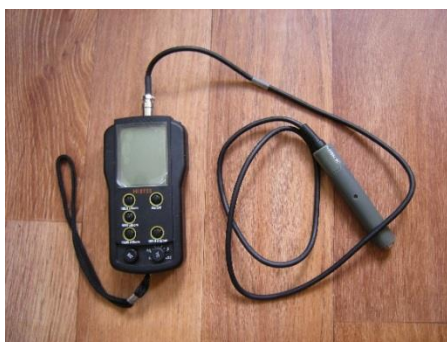


Рисунок 11 - Портативный кондуктометр HANNAHI 8733 (фото сотрудников СибНИИСХиТ).

Изучение процессов промерзания и оттаивания путем бурения торфяной залежи на глубину промерзания [29].

Благодаря отбору проб, дальнейшему химическому анализу и приборным измерениям, сформировалась база данных по химическому составу вод верховых болот исследуемой территории. Эта последовательная цепочка действий позволила провести основные расчеты для установления связей, закономерностей образования компонентов в болотной воде с помощью статистической обработки данных.

2.5. Статистические методы

Статистический анализ проводился с целью изучения условий формирования химического состава болотных вод в структуре многомерного анализа с применением метода

главных компонент; для исследования закономерностей и изменение химического состава по микроландшафтам использовался кластерный анализ.

Метод главных компонент. Главными целями метода являются: сокращение числа переменных (редукция данных) и определение структуры взаимосвязей между переменными, т.е. классификация переменных. Поэтому данный метод анализа используется или как метод сокращения данных или как метод классификации.

Зависимость между переменными можно обнаружить с помощью диаграммы рассеяния. Если определить новую переменную на основе линии регрессии, изображенной диаграмме, то такая переменная будет включить в себя наиболее существенные черты обеих переменных. Итак, фактически, сокращается число переменных и заменяются две одной. Новый фактор (переменная) в действительности является линейной комбинацией двух исходных переменных. В основном процедура выделения главных компонент подобна вращению, максимизирующему дисперсию (варимакс) исходного пространства переменных. Этот тип вращения называется вращением максимизирующее дисперсию, так как критерий (цель) вращения заключается в максимизации дисперсии (изменчивости) "новой" переменной (фактора) и минимизации разброса вокруг неё [30].

Метод главных компонент, в котором наблюдаемые значения каждого из признаков X_i представляются в виде линейных комбинаций факторных нагрузок a_{ij} факторов, где $j = 1, 2, \dots, m$ $m \ll k$, причем

$$X_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} F_j, \quad (27)$$

где m - число факторов

В методе главных компонент сначала по исходным данным рассчитывается корреляционная матрица. Затем производят её ортогональное преобразование и посредством этого находят факторные нагрузки a_{ij} для всех k -признаков и m -факторов (матрицу факторных нагрузок), собственные значения λ_i и определяют веса факторов. Вес факторов $(\lambda_i / \sum \lambda_i) \cdot 100\%$ или $(\lambda_i / \text{tr}(R)) \cdot 100\%$ (28) отражает долю в общей дисперсии вносимую данным фактором.

Факторные нагрузки изменяются от -1 до $+1$ и являются аналогом коэффициента корреляции. В матрице факторных нагрузок необходимо выделить значимые и незначимые нагрузки с помощью критерия Стьюдента $t = r \sqrt{N-2} / \sqrt{1-r^2}$ (29).

Сумма квадратов нагрузок j -го фактора во всех k -признаках равна собственному значению данного фактора. И это используется для характеристики признаковой структуры факторов, которую можно выражать в процентах и она помогает познать природу факторов

$\sum_{i=1}^k a_{ij}^2 = \lambda_j$, $(a_{ij}^2 / \lambda_j) \cdot 100\%$ (30) - вклад i -ой переменной в % в формировании F_j (нагрузки i -ой переменной на j -ый фактор).

Сумма квадратов факторных нагрузок всех факторов во всех признаках равна суммарной дисперсии (т.е. следу или порядку корреляционной матрицы, или сумме её

собственных значений) $\sum_i \sum_j a_{ij}^2 = \sum_{i=1}^k \lambda_i$ (31).

Сумма квадратов нагрузок i -ого признака на полный набор факторов равна дисперсии данного признака, т.е. единице, если исходные данные были нормированы: $\sum_j a_{ij}^2 = 1$ (32). Это

используется для расшифровки факторной структуры каждого из признаков, т.е. чтобы показывать долю вклада каждого из факторов в формировании значений того или иного признака. Эту долю можно выражать в процентах $(a_{ij}^2 / \sum_j a_{ij}^2) \cdot 100\%$ (33).

В общем виде факторная структура i -го признака представляется в форме, $\sum_j a_{ij} \cdot F_j$ в которую включаются лишь значимые нагрузки. Признаковая структура каждого из факторов в общем виде представляется как $\sum_i a_{ij} \cdot F_j$ (34), в которую включаются лишь значимые нагрузки [31].

Объединение двух переменных в один фактор. Зависимость между переменными можно обнаружить с помощью диаграммы рассеяния. Полученная путем подгонки линия регрессии дает графическое представление зависимости [30].

Кластерный анализ - это совокупность методов, предназначенных для разбиения множества объектов на однородные группы (кластеры). В большинстве методов кластерного анализа заранее неизвестно, сколько классов будет выделено в данной совокупности объектов.

Задачи кластерного анализа:

- классификация объектов с учетом признаков, определяющих их природу;
- проверка предположения о структуре данных;
- построение новых классов.

В отличие от других методов в кластер-анализе для группирования используются все признаки объектов, и отсутствует обучающая выборка. Эти отличия являются достаточно существенными и определяют во многом своеобразие методологии применения кластерного анализа для решения задач классификации. Центральное место в кластерном анализе принадлежит двум понятиям (мера близости объектов друг к другу и мера близости групп (классов, объектов)).

По направлению кластеризации методы делятся на агломеративные (объединяющие) и итеративные дивизивные (разделяющие). Мы использовали агломеративный. В агломеративных вначале каждый объект образует кластер из одного себя. На каждом последующем шаге происходит объединение двух наиболее близких кластеров в один. В конечном итоге все попадают в один класс. В некоторых алгоритмах можно заказать момент остановки этого процесса указанием расстояния, при котором допустимо объединение. В результате выделяются формальные иерархические уровни «кластеризации» всех объектов. Результаты работы агломеративных иерархических методов изображаются в виде древовидного графа - дендрограммы - дерева объединения кластеров. Если данные имеют ясную «структуру», то в иерархическом дереве будут чётко видны различные ветви. В результате успешного анализа методом объединения появляется возможность обнаружить кластеры (ветви) и интерпретировать их.

По оси абсцисс дендрограммы располагаются символические обозначения объектов исследования, а по оси ординат - минимальные значения дистанционных коэффициентов, соответствующих каждому шагу классифицирующей процедуры. Таким образом, по оси ординат можно проследить иерархический уровень группирования. Возможность визуального представления структуры данных в виде дендрограммы делает агломеративные иерархические методы привлекательными и удобными для анализа, поэтому в статистических пакетах они представлены наиболее полно.

Для количественной оценки сходства объектов, как уже говорилось выше, вводится метрика, используемая для вычисления расстояния (удалённости) между объектами. Выбор метрики играет определяющую роль при решении задач кластер-анализа. Использование неадекватной функции расстояния может привести либо к плохому качеству разбиения, либо к разбиению, лишённому содержательного смысла с точки зрения исследователя даже в том случае, когда объекты потенциально могут быть сгруппированы.

- Евклидово расстояние. Это наиболее общий тип расстояния. Оно попросту является геометрическим расстоянием в многомерном пространстве и вычисляется следующим образом:

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^m (X_{ik} - X_{jk})^2}, \quad (35)$$

где, d_{ij} - расстояние между i и j -м объектами (точками); k - номер свойства(признака) этих объектов ($k = 1, 2, \dots$). Если признаков всего три ($k = 1, 2, 3$), то это наше обычное трёхмерное пространство, а d – расстояние между двумя точками, измеренное, например, линейкой.

Евклидово расстояние (и его квадрат) вычисляется по исходным, а не по стандартизованным данным. Это обычный способ его вычисления, который имеет определенные преимущества. Например, расстояние между двумя объектами не изменяется при введении в анализ нового объекта, который может оказаться выбросом. Недостаток этой метрики заключается в неравноправности осей пространства. При ненормированных осях возможен случай, когда объекты, сходные по всем признакам, кроме одного, по которому они сильно разнятся, будут находиться далеко друг от друга в евклидовом пространстве.

Евклидово расстояние рекомендуется применять в случаях, если: а) признаки достаточно однородны по своему физическому смыслу, причём, установлено, что все они одинаково важны с точки зрения решения вопроса об отнесении объекта к тому или иному классу; б) размерность признакового пространства невелика.

Следующим важным этапом кластеризации данных является процедура объединения объектов в классы. Поскольку в агломеративных методах на первом шаге каждый объект понимается как кластер, то будем говорить о правилах объединения кластеров, подразумевая, что эти правила распространяются и на условия включения объекта в кластер. В изучении изменения химических параметров в микроландшафтах мы применили метод Уорда.

Метод Уорда. Этот метод отличается от всех других, поскольку они используют методы дисперсионного анализа для оценки расстояний между кластерами. Метод минимизирует сумму квадратов для любых двух(гипотетических) кластеров, которые могут быть сформированы на каждом шаге. В целом метод представляется очень эффективным, однако он стремится создавать кластеры малого размера. Так как алгоритмы объединения работают формально, то задачей исследователей является подбор правильного метода для учета особенностей физической природы своих данных.

Успех применения кластерного анализа во многом зависит от информации, которой обладает исследователь относительно ожидаемого разделения на классы. Все вышеперечисленные рекомендации носят формальный характер и могут оказать лишь косвенную помощь исследователю. Оценка качества и разумности полученного разбиения должна носить содержательный характер. Несмотря на отсутствие надёжных статистических способов оценки адекватности результатов кластерного анализа истинной структуре данных, его методы широко используются в науках о Земле. Например, методы кластерного анализа могут быть полезны как вспомогательный этап в районировании территории по условиям

формирования стока, в задачах районирования территории по гидрохимическим показателям загрязнения поверхностных и подземных вод и т. д [32].

Расчет индекса сезонности. Построение сезонной волны. Индекс сезонности (I) – специальный показатель, используемый при изучении сезонных колебаний химических параметров и концентраций элементов. Рассчитываются по формуле:

$$I_s = \frac{\bar{y}_i}{\bar{y}} \cdot 100\% , (36)$$

где $\bar{y}_i$ - средняя величина параметра для каждого месяца за изучаемый период; $\bar{y}$ - общее среднее месячное значение параметра за изучаемый период [37].

К сезонным относят такие явления, которые обнаруживают в своем развитии определенные закономерности, регулярно повторяющиеся из месяца в месяц, из квартала в квартал.

Исследование сезонности с целью разработки прогноза ставит следующие задачи: численно выразить проявление сезонных колебаний; выявить их силу и характер в условиях отдельных периодов; вскрыть факторы, вызывающие сезонные колебания; найти последствия проявления сезонности.

Задачи, которые необходимо решить в ходе исследования сезонности:

- выявить наличие сезонности;
- численно выразить сезонные колебания;
- выделить факторы, вызывающие сезонные колебания;
- оценить последствия сезонных колебаний;
- провести математическое моделирование сезонности.

Методика прогнозирования сезонного явления

Представить графически фактические значения изучаемого явления, чтобы выяснить, присутствует ли сезонная волна, выявить характер тренда. Определить индексы сезонности [38].

3. Изученность проблемы

Непосредственно изучением химического состава болотных вод и торфов Западной Сибири в разное время плодотворно занимались А.Д. Дубах, В.С. Архипов, Е.Г. Нечаева, С.Л. Шварцев, Н.М. Рассказов, О.Г. Савичев, О.Л. Лисс, Д.В. Московченко, Ю.А. Харанжевская, М.А. Здвижков, Е.Э. Езупенок, В.А. Базанов и другие.

В работах указанных авторов выполнено обобщение гидрогеохимических материалов по болотам разных природных зон, типу торфяной залежи, геоморфологическим условиям и ряду других показателей, причём во многих случаях гидрохимические исследования имели подчинённый характер и выполнялись в рамках обоснования тех или иных аспектов формирования торфов, болотных экосистем [52].

Таёжная зона Западной Сибири характеризуется широким распространением олиготрофных выпуклых и мезотрофных болот. Высока доля и эвтрофных болот. Болотные воды региона в естественном состоянии характеризуются как слабокислые (олиготрофные и мезотрофные, реже эвтрофные) или нейтральные (эвтрофные), пресные с малой и средней минерализацией (до 200 и 200..500 мг/л соответственно). Минерализация вод олиготрофных и мезотрофных болот обычно заметно меньше, чем эвтрофных. Болотные воды региона характеризуются высоким содержанием органических веществ, азота аммонийного и ряда других веществ по данным исследования Лапшиной Е. Д. и соавторов [39].

Минерализация вод верховых и переходных болот обычно заметно меньше, чем в низинных болотах, причем в катионном составе вод верховых болот значительно возрастает доля ионов натрия и магния, а в анионном – резко усиливается доля ионов Cl^- и SO_4^{2-} . Содержания органических веществ в болотных водах составляет около 25...50 мгС/дм³. Значительная их часть представлена фульвокислотами (ФК), концентрации которых в водах верховых болот в среднем равны 76,38 мг/дм³, а в низинных – 44,44 мг/дм³. В болотных водах рассматриваемой территории присутствуют различные группы органических соединений – карбоновые кислоты, фенолы, ароматические и парафиновые углеводороды, органические фосфаты, фталаты и другие соединения, в том числе и вещества, идентифицируемые как «нефтепродукты» [40, 41]. Концентрации последних могут превышать 0,3 мг/дм³, то есть ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения. Однако происхождение этой группы углеводородов, скорее всего, связано в основном не с антропогенными, а природными факторами, поскольку по данным С.Л. Шварцева и соавторов [41] в составе н-алканов в болотных водах незагрязненных участков преобладают парафины группы C25:C33 с нечетным количеством атомов углерода. Согласно исследованиям Ю.М. Берлина [42], это указывает на поступление значительной части парафиновых углеводородов в водную среду при разложении остатков болотной растительности [43].

Химический состав природных вод Томской области, по данным С.Л. Шварцева и др. [40], Л.И. Инишевой и др. [48-50], Н.М. Рассказова [51], характеризуется рядом особенностей. Наблюдается тесная взаимосвязь величины рН болотных вод с их химическим составом, прежде всего с концентрацией HCO_3^- . В кислых водах олиготрофных болот нередко этот ион вообще не обнаруживается, и углерод содержится в них в виде растворённой двуокиси и органических соединений. В болотных водах региона отмечается низкое содержание свободного кислорода [44], значительно снижающее активность аэробной микрофлоры, что сдерживает окисление органических соединений, способствует их гумификации и образованию гуминовых и фульвовых кислот. Последние в максимальных концентрациях образуются в водах верховых болот, снижая их рН до 3,5. Минерализация этих вод весьма низкая (нередко первые десятки мг/л) при высоком содержании органических соединений: до 50 и более мг/л фульвокислот, много фенольных веществ, обнаружены поли- и моносахариды [41]. Характерны высокие концентрации аммония, достигающие 16 мг/л. Установлены также значительные содержания ионов железа (до 5 мг/л) и других металлов, причём особую роль играют металлоорганические комплексы, недостаточно изученные до настоящего времени, особенно если учесть наличие в этих водах большого количества органического углерода – до 150 мг/л. Отмечается зональное (по вертикали) распределение растворённых в воде газов. В самом верхнем слое воды обнаруживается кислород, причём мощность содержащего его слоя составляет менее 10 см [45].

Воды болот Томской области отличаются большим содержанием органических веществ, образующихся при разложении и трансформации органических остатков и торфа. Органогенная природа болотных вод определяет окислительно-восстановительные условия, формы нахождения и миграционную подвижность химических элементов. Существенное значение для рН воды имеет концентрация органических гумусовых кислот. Состав органического вещества вод верховых болот определяет низкие значения водородного показателя, кислую реакцию, низкое содержание или отсутствие гидрокарбонат иона. По классификации О.А. Алёкина [46] воды верховых болот гидрокарбонатного, сульфатного, хлоридного класса, первого, четвёртого типа. В водах верховых болот наблюдается минимальное содержание минеральных веществ, сопоставимое с содержанием в атмосферных осадках. Переходные болота исследуемых районов по химическому составу вод более разнообразны: гидрокарбонатного, хлоридного, сульфатного класса, кальциевой, магниевой группы, третьего и четвертого типа кислые. Воды низинных болот, как правило, относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой или магниевой группе первого типу, характеризуются нейтральной или слабокислой реакцией среды, концентрацией минеральных веществ от 54,9 до 132,4 мг/л и содержат железо в больших концентрациях до 40 мг/л [47].

Ряд исследователей, работавших в этом направлении считают, что главная роль в определении минерального питания принадлежит кальцию. Зависимость между формирующимся типом торфа от содержания в нем кальция было отмечено М.Н. Никонов [62].

П.П. Воронков [54] установил, что минерализация почвенно-грунтовых вод верховых торфяников очень незначительна (4–5 мг/л). В составе катионов в водах преобладает Ca^{2+} , а из анионов – SO_4^{2-} , источником минеральных веществ в них являются атмосферные осадки, содержащие ионы SO_4^{2-} и Cl^- и сам торф. Высокая концентрация ионов водорода связана с содержанием органических кислот [55].

Полученные результаты проводимых исследований сводятся к выводу, что подобное изменение рассматриваемых элементов связано с атмосферным химическим загрязнением и изменениями уровня режима подземных вод [56,57].

Изученность органических веществ, входящих в химический состав природных вод, в целом значительно хуже по сравнению с минеральной частью [58]. В качестве исключения можно отметить работу С.Л. Шварцева и соавторов [59], посвященную анализу состава органических веществ в болотных водах в бассейне Томи.

Еще одним из важных направлений является изучение особенностей формирования химического состава болотных вод, с учётом региональных зависимостей, определяющихся сочетанием ряда природных и антропогенных факторов. В работах С.Н. Тюремнова [60], Н.Я. Каца [61], М.Н. Никонова [62], В.В. Романова [63], А. М. Черняева [64] показано, что положение болот и заболоченных территорий определяются географическими закономерностями.

Подобное распределение болот характеризуется широтной и меридиальной зональностью. Н.Я. Кац считает, что это связано с изменением климата в пределах страны, соотношением количества осадков и величиной испарения влаги на различных территориях.

Проведенными в 1964 г. В.М. Дроздовой [65] исследованиями установлено, что минерализация атмосферных осадков в европейской части РФ возрастает с СЗ (10 – 15 мг/л) на ЮВ (до 25 мг/л). Поэтому даже на верховых торфяниках, где приток грунтовых вод исключен, минерализация болотных вод возрастает от 4 – 14 мг/л [65, 67].

А.Ф. Цыганенко [66] впервые предпринял попытку уточнения ионного баланса на примере верхового болота. Сопоставив химический состав атмосферных осадков, болотных вод, болотного озера и реки Сестры, было установлено, что из верхового торфяника ионы кальция и магния выносятся в больших количествах, чем поступают с атмосферными осадками.

Не менее активное участие приняли Московский, Томский, Тюменский университеты, Томский политехнический институт и др. Выполненные ими комплексные и детальные исследования природных условий и ресурсов Западной Сибири имели важнейшее значение и стимулировали интенсивное хозяйственное освоение обширных и богатейших месторождений нефти и природного газа. Развитие на их базе нефте- и газодобывающей промышленности, строительство нефте- и газопроводов, линий электропередач, железных и шоссейных дорог - все это привело к коренному изменению природы. Это не могло не сказаться на развитии болот и путях их освоения [52].

Особый вклад в изучение природно-климатических процессов на территории Большого Васюганского болота внесли учёные институтов СО РАН: мониторинга климатических и экологических систем СО РАН г. Томск, почвоведения и агрохимии СО РАН г. Новосибирск, водных и экологических проблем СО РАН г. Барнаул, геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН г. Новосибирск, Красноярский научный центр СО РАН г. Красноярск, Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологий РАН г. Новосибирск, Сибирский региональный научно-исследовательский гидрометеорологический институт г. Новосибирск, под руководством М. В. Кабанова была выпущена монография «Исследование природно-климатических процессов на территории Большого Васюганского болота», в которой рассматриваются основные закономерности климатических, гидрологических и экосистемных процессов. Особое внимание уделено палеоисследованиям природно-климатических изменений на территории БВБ. Приводятся результаты изучения пространственной структуры лесных и болотных экосистем с использованием геоинформационных технологий [68].

Работу по изучению и моделированию современных природно-климатических изменений и эмиссии парниковых газов ведут Е.А. Дюкарев, А.Г. Дюкарев, Н.И. Ипполитов, Н.Н. Пологова, М.В. Кабанов, Е.А. Головацкая, М.В. Глаголев и др. В своих исследованиях оценивают перспективы вклада торфоболотных экосистем Большого Васюганского болота в глобальный углеродный цикл. Так как в текущем состоянии исследуемая система северо-восточного отрога Большого Васюганского болота находится в процессе развития, при росте концентрации углекислого газа в атмосфере и потеплении климата возрастет прирост болотной растительности и увеличится выделение углерода из торфяной залежи. Скорость накопления углерода в торфяной залежи также возрастет. Наиболее сильно этот эффект проявится к концу века. Исследователи пришли к выводу, что по прогнозным оценкам, к концу XXI в. на исследуемых болотных экосистемах Западной Сибири сохранится положительный углеродный баланс [69]. Также ученые занимаются изучением теплового баланса торфяных болот, выявление закономерностей между гидрометеорологическими процессами и эмиссией CO₂. Ими установлено, что температуры воздуха, поверхности и верхнего слоя торфяной

залежи (2–5 см) оказывают достоверное влияние на эмиссию CO_2 на часовом, суточном и месячном уровнях осреднения. Наиболее тесная связь при часовом масштабе осреднения наблюдается между эмиссией CO_2 и температурой воздуха, при суточном осреднении – между эмиссией и температурой поверхности торфяной залежи, а при месячном – между эмиссией CO_2 и температурой верхнего слоя торфа. Влияние уровня болотных вод на эмиссию CO_2 с поверхности торфяной залежи носит неоднозначный характер. В сухие и умеренно влажные годы при суточном уровне осреднения наблюдается отрицательная зависимость эмиссии CO_2 от уровня болотных вод, в годы с высокими уровнями воды – положительная [70].

Лаборатория биогеохимических и дистанционных методов мониторинга окружающей среды (BIO-GEO-CLIM), открытая в 2013 году в Национальном исследовательском Томском государственном университете, изучает современное состояние, механизмы функционирования и динамики экосистем лесо- и водно-болотных комплексов Западной Сибири. Особый акцент в исследованиях сделан на трансформации субарктической биоты и ландшафтов в результате изменений климата в современных условиях и ретроспективе. Отметим работы под руководством О.С. Покровского, изучение химического состава озер, болотных растений и торфов [71]. В частности, изучение химического состава растений термокарстовых озер Западной Сибири на примере макрофитов, которые активно накапливаются относительно донных отложений макроэлементы (Na, Mg, Ca), некоторые тяжелые металлы и металлоиды (Ni, Cu, Zn, Co, As, Cd), а также В и Мо. Высокие поглощение тяжелых металлов могут говорить о существенной фиторемедиационной функции растений макрофитов данной территории. Таким образом, с помощью растений возможно в будущем очистка водных объектов от групп тяжелых металлов. Стоит отметить, работы по изучению роли Западно-Сибирских торфяников в глобальный климатический и углеродный цикл. Один из «золотых ключей» для регулирования процесса глобального потепления скрыт в обширных болотах Западной Сибири. В связи с этим вклад этого региона в будущее мира огромна [72, 73].

Химический состав болотных вод по конкретной территории, довольно узкое направление, поэтому, чтобы понять основные закономерности и взаимосвязи с гидрологическим режимом, мы обратились к работам И. Л. Калюжного, который подробно изучает химический состав и его взаимосвязь с физическими процессами, в частности процессы промерзания и испарения, динамику химического состава верховых, переходных и мезотрофных болот Кольского полуострова и Западной Сибири [74, 75]. Оценка динамики гидрохимического режима и химического состава болотных вод выполнена автором на основе многолетних комплексных гидрометеорологических наблюдений на мезоолиготрофном болотном массиве Пулозерское. Автором установлено, что гидрохимический режим болотных

вод тесно связан с гидрометеорологическим режимом болотного массива. Наибольшая минерализация болотных вод наблюдается в зимний период, когда при промерзании торфяной залежи происходит вытеснение ионов солевого раствора растущими кристаллами льда. В весенний период при снеготаянии минерализация болотных вод уменьшается вследствие разбавления слабоминерализованными талыми водами. Наименьшие значения минерализации болотных вод наблюдается в меженный период, когда часть ионов поглощается при вегетации болотной растительностью. В осенний период, по мере прекращения вегетации и подъема уровня болотных вод, их минерализация возрастает. Основные источники формирования химического состава болотных вод - атмосферные осадки и грунтовые воды, существенно трансформированные под влиянием биологических процессов, происходящих в деятельном слое торфяной залежи. Путем статистической обработки установлены среднемесячные и предельные значения химических компонентов болотных вод мезоолиготрофного болота. Сезонная динамика органического вещества определяется максимумом в холодный период года и минимумом в период вегетации болотной растительности. Результаты исследования являются основными гидрохимическими показателями вод мезоолиготрофных болот в их естественном состоянии и могут быть приняты за эталон сравнения для оценки влияния технических мероприятий на качество их вод. Все особенности, выявленные И. Л. Калюжным ходе многолетних исследований химического состава вод олиготрофных, мезоолиготрофных, эвтрофных болот согласуются с не только с нашими данными, но и с большинством вышеприведенных работ.

Иностранные учёные вносят огромный вклад в развитии этой тематики. Они изучают трансформацию и накопление химических элементов в болотах, взаимосвязь с химическим составом атмосферных осадков в контексте изменения климатических параметров. Учёные из Швеции департамента экологии и наук об окружающей среде совместно с департаментом экологии и управления лесами и университетом сельскохозяйственных наук Умео изучают геохимические аспекты бореальных болот [76]. Они пришли к выводу в ходе своего эксперимента, что после промышленной революции средняя глобальная температура атмосферы увеличилась на $1,5^{\circ}\text{C}$ и, по прогнозам, еще больше увеличится на $3-5^{\circ}\text{C}$ в течение ближайшего века для северных широт. В Швеции антропогенные выбросы азота и серы в результате промышленных процессов и сжигания увеличились с началом индустриализации и достигли пика в конце 1970-х годов. В течение 1970-1990 гг. выбросы N и S значительно снизились. Прогнозируется увеличение выбросов N в течение следующих десятилетий в некоторых районах и напротив, ожидается, что выбросы S будут продолжать сокращаться. Тем не менее, уровни осаждения серы в 1990 году было примерно в три раза выше, чем на начало 20 века. Именно поэтому изучение геохимии бореальных болот является актуальным

для Скандинавских стран. Первыми экспериментально продемонстрировали, что переход в растительных сообществах от сфагнома к сообществам кустарников в течение 12-летнего периода не сильно влияет на накопление свинца в болотах. Таким образом, предположение о том, что скорость накопления Pb в кернах торфа отражает изменение атмосферных выпадений, а не динамики болотной растительности, подтвердилось. Экологически реалистичные изменения температуры и уровня осадения в Европе, наблюдаемые обогащения Ca, Fe, P, и Zn на исследуемых участках служат доказательством того, что будущие изменения, вероятно, будут иметь важные последствия для геохимии торфа. Этот побочный эффект изменения климата и антропогенных выбросов ранее не были признаны, но могут иметь последствия не только для самой экосистемы болот, но и для окружающей среды. Так как болота являются важными поставщиками питательных веществ в поверхностные воды. Исходя из выводов, исследователи предполагают, что более теплый климат в ближайшем будущем, повлияет на увеличение осадения N и S, что приведет к удержанию питательных веществ в болотах, и впоследствии к снижению уровня этих элементов в водах рек-приёмников.

Ассоциацией Берлингтона по управлению наук о воде и технологиям, отделом исследования воздействия на водную экосистему в Канаде изучают химический состав воды в естественных и нарушенных торфяниках Канады [77]. Они также, говорят, о том, что изменение химического состава торфяных болот связано с выпадением химических элементов с атмосферными осадками. Атмосферные компоненты потенциально важные загрязнители торфяников, особенно SO_4^{2-} и NO_3^- из антропогенных и естественных источников могут снизить pH торфяников и, если они не ассимилируются и не используются иным образом в биогеохимических реакциях, то могут заменить часть природной органической кислотности. За последние десятилетия повышенное атмосферное осадение SO_4^{2-} и NO_3^- в северной Швеции, хотя и незначительно, по сравнению с другими районами. На всех изученных участках Ca^{2+} увеличился за 50 лет и pH снизился для заболоченных мест, оставаясь в основном неизменным на болотных участках. Отметим сильную корреляцию между pH поверхностных вод болот и дождевой водой pH и чуть менее сильная корреляция с общим осадочным $[\text{H}^+]$. Аналогично не морской сульфат в мокром и общем осадке, заменился на сульфат загрязняющий атмосферный воздух, и скоррелирован с pH поверхностной воды. Такая тесная корреляция будет ожидать в омбротрофных системах, и авторы предполагают, что они, вероятно, лучше защищены от умеренного загрязнения воздуха, чем более нейтральные системы, такие как, топяные участки болот.

Таким образом интерес к проблематике химического состава и гидрохимического режима возрастает в современном мире науки. Стоит отметить, что исследования охватывают комплексное изучение этих вопросов. Всё чаще затрагивается тема антропогенного

вмешательства в круговорот химических элементов в природных системах с главным связующим элементом-изменением климата, который ярко проявляется в умеренных широтах северного полушария.

4. Обзор точек исследования

Для исследования химического состава и гидрохимического режима болотных вод в пределах бассейна реки Чая был выбран ключевой участок в среднем течении р. Бакчар, в границах водосбора р. Ключ. На участке отмечены основные точки исследования (рис. 12). В ходе полевых работ на точках проводились физико-географические описания и отборы проб торфа, воды, измерение гидрологических показателей.

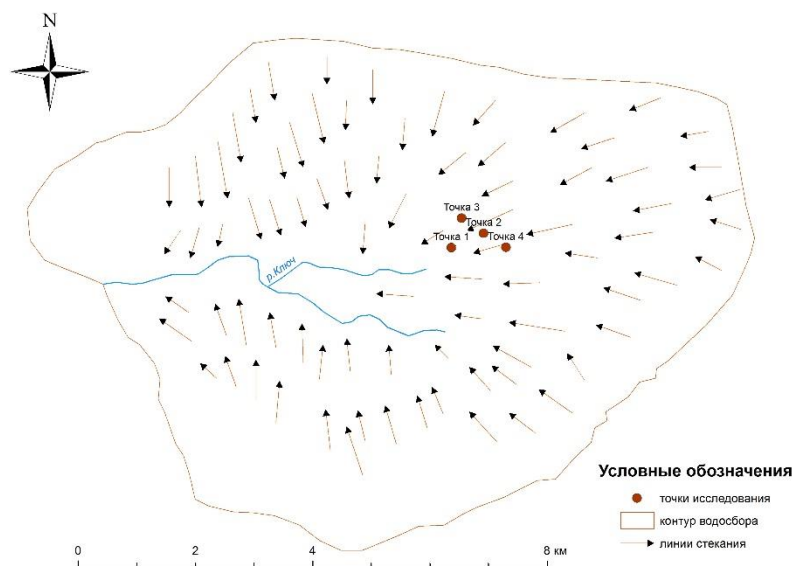


Рисунок 12 – Сетка линий стекания бассейна р. Ключ с набором точек исследования.

Точка №1 Сосново-березово-кустарничковый травяно-сфагновый микроландшафт (рис. 13).



Рисунок 13 - Сосново-березово-кустарничковый травяно-сфагновый микроландшафт (фото автора).

Данная точка расположена в бассейне р. Ключ, представлена высоким рямом. Древесный ярус представлен сосной, березой и кедром, которые составляют примерно 50%

проективного покрытия. Древесный ярус находится в промежуточном состоянии, близком к угнетенному. Кустарничково-травяной покров характеризуется наличием доминантных видов: осоки 20% и багульника 70%. Проективное покрытие мохового покрова 90%, сфагнум составляет примерно 75% и 15% - политрихум. Основные процессы – заболачивание. Мощность торфяной залежи 1 м.

Точка №2 Сосново-кустарничковый сфагновый микроландшафт (рис. 14).

Исследуемая точка находится в бассейне р. Ключ. Растительные сообщества представлены: древесный ярус – сосной и подростом кедра, общее проективное покрытие 50%. В кустарничково-травяном покрове доминируют: кассандра 50%, пушица 10%. Моховой покров состоит из сфагнума фускума проективное покрытие 80%. Главные процессы- заболачивание. Мощность торфяной залежи 3 м.



Рисунок 14 - Сосново-кустарничковый сфагновый микроландшафт (фото автора).

Точка №3 Сосново-кустарничковый сфагновый микроландшафт (рис. 15).



Рисунок 15 - Сосново-кустарничковый сфагновый микроландшафт (фото автора).

Данная точка расположена в бассейне р. Ключ, представлена высоким рямом. Древесный ярус представлен сосной, березой, которые составляют примерно 50% проективного покрытия. Древесный ярус находится в промежуточном состоянии, близком к

угнетенному. Кустарничково-травяной покров характеризуется наличием доминантных видов: осоки 10% и багульника 70%. Проективное покрытие мохового покрова 80%, сфагнум составляет примерно 65% и 15% - политрихум. Основные процессы – заболачивание. Мощность торфяной залежи 1 м.

Точка №4 Осоково-сфагновый микроландшафт (рис. 16)

Данная точка расположена в бассейне р. Ключ. Растительный покров представлен в основном травяными и кустарничковыми сообществами. Доминирующими видами являются: осока 70% и шейхцерия болотная 30%, редкими экземплярами встречается росянка, в моховом покрове сфагнум магелланский проективное покрытие составляет 90%.

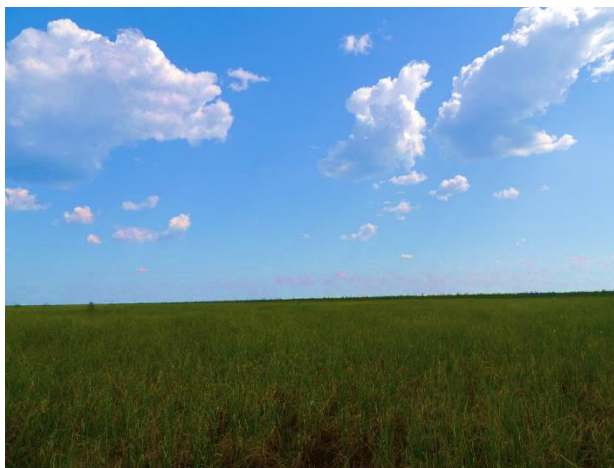


Рисунок 16 - Осоково-сфагновое водораздельное верховое болото (фото автора)

Древесный ярус представлен сосной, которая единично встречается в окраинных частях болота 5%. Основные процессы-интенсивное заболачивание территории. Мощность торфяной залежи 2,75 м.

Исследуемые точки расположены в пределах типичных для южной подзоны Западной Сибири болотных микроландшафтах. По характеристике водного режима сосново-кустарничково-сфагновые болотные микроландшафты характеризуются значительной амплитудой колебания в пределах от 24 см до 31–36 см (точки 2, 3, 1), которая возрастает от центра к периферии болотного массива при среднем уровне болотных вод –13 см, –30 см, –25 см ниже средней поверхности болота. В пределах топяного осоково-сфагнового верхового болотного микроландшафта амплитуда колебания уровней снижается до 16 см, а среднегодовое значение уровня болотных вод повышается до отметки –3 см ниже поверхности болота [34].

Заключение

В результате исследований была описана характеристика природных условий северо-восточной части Васюганского болота, проведен анализ условий формирования химического состава болотных вод и гидрохимического режима, который показал, что температурный и водный режим играет огромную роль в геохимической обстановке территории.

Детальное изучение гидрохимического режима позволило установить, что за период с 2012-2018 год, произошли серьезные изменения в химическом составе болотных вод, в частности:

В холодный период мы наблюдали закономерность, связанную с увеличением глубины промерзания, идет увеличение общей минерализации (точка 1), на остальных точках изменение значений общей минерализации связано с резкими оттепелями в январе и ноябре. В целом изучение сезонной волны показало, что наибольшие концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- наблюдаются в зимние период. Увеличение общей минерализации в осенне-зимний период объясняется вытеснением ионов из солевого раствора при промерзании торфяной залежи.

В весенний период слой талых снеговых вод, разбавляет солевой состав талых слабоминерализованных болотных вод, и их минерализация в мае понижается. Болотные воды с высокой минерализацией, которые образовались в зимний период, сохраняются в талой зоне ниже нижней границы промерзания, тем самым мы наблюдаем в марте наибольшие концентрации элементов.

В теплую часть года, химический состав болотных вод во многом определяется биогеохимическими процессами. Так динамика изучаемых концентраций ионов и общей минерализации показала, что в период с 2012-2015 наблюдается максимальные значения концентрации ионов, в дальнейшем вплоть до 2018 года идет уменьшение концентраций данных элементов, но при этом идёт значительный рост органических веществ в болотных водах.

Статистический анализ подтвердил взаимосвязь концентрации основных ионов и общей минерализации от температуры, уровня и количества атмосферных осадков по сезонам года. Прослеживается закономерность что сумма температур за длительный период выше 10°C влияет на увеличение концентрации тяжелых металлов в жаркий период (Cu, Zn).

Огромное влияние на химический состав оказывает количество выпавших атмосферных осадков. Прослеживалась тенденция увеличения сульфат ионов, нитрат ионов, тяжелых металлов болотных водах под влиянием увеличения количества выпавших осадков. Что ещё раз подтверждает, что атмосферный перенос является главным источником поступления веществ в болотные воды.

Кислотно-щелочные особенности вод характеризуются тем, что в большинстве случаев в связи с ростом pH повышается концентрация основных ионов, возрастает минерализация.

Биохимический фактор, связан с процессами разложения органической массы в торфяной залежи и поступлением ионов в водный раствор. Этот фактор является косвенным, и вытекает из температурного. А также активизация вегетационных процессов.

Водный режим, падение уровня болотных вод приводит к увеличению минерализации, такая тенденция прослеживалась и в сезонной динамике и в годовой.

Все формирующие факторы нашли своё отражение в гидрохимическом режиме. Мы детально проработали режим холодного и теплого периода, выявили основные процессы и черты. В многолетней динамике, также есть свои особенности, в частности падение количества концентраций минеральных веществ, рост органических компонентов и тяжелых металлов. Учащаются минимальные значения водородного показателя в теплый период, что обуславливает наличием кислой среды, следовательно, опять идет уменьшение минеральных компонентов, падение питательных веществ, что в дальнейшем приведет к обеднению речных вод. Возрастает роль атмосферных выпадений в формировании химического состава болотных вод, что подтверждается полученными результатами и опубликованными.

Список использованных источников и литературы

1. Земцов А.А. География Томской области Томск / А.А. Земцов – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1988. – 246 с.
2. Google Maps [Электронный ресурс]: Карты Google. URL: <https://www.google.ru/maps/@56.4895329,85.008631,11z?hl=en> (дата обращения 07.06.2019).
3. Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского [Электронный ресурс]: ведущее учреждение Федерального агентства по недропользованию (Роснедра) в области регионального геологического изучения недр. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/sfo/tomskaya_obl/26_geol.jpg (дата обращения 07.06.2019).
4. Ландшафты болот Томской области / Н.С. Евсеева [и др.]; под ред. Н.С. Евсеевой. - Томск: Изд-во НТЛ, 2012. - 400 с.
5. Харанжевская Ю.А. Подземный сток и геоэкологическое состояние заболоченных территорий центральной части Обь-Иртышского междуречья / Ю.А.Харанжевская – Томск: Изд-во НТЛ, 2013. – 176 с.
6. Генеральный план Муниципального Образования «Вавиловское сельское поселение» Бакчарского района Томской области. Материалы по обоснованию проекта [Электронный ресурс]: ОАО РНИиП Ин-т Урбанистики С-П. – 2013. – 108 с. - Электрон. версия печат. публ. – Доступ URL: <http://www.spvavilovo.tomsk.ru/files/obosn.doc> (дата обращения 07.06.2019).
7. Ложникова О.А. Изучение условий формирования поверхностного стока реки Бакчар (Томская область) [Электронный ресурс] // Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири НИ ТПУ. – 2012. – С. 573-575. -Электрон. версия печат. публ.– Доступ из науч. электрон. б-ки lib.tpu.ru. URL: <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2012/C11/V1/274.pdf> (дата обращения 07.06.2019).
8. Евсеева Н.С. География Томской области. Природные условия и ресурсы. / Н.С. Евсеева – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. – 223с.
9. Департамент природных ресурсов Томской области [Электронный ресурс] – URL: <https://docviewer.yandex.ru/?url=http%3A%2F%2Fwww.green.tsu.ru%2Fupload%2Fpart1.pdf&name=part1.pdf&lang=ru&c=57a31c55b535&page=1> (дата обращения 07.06.2019).

10. Лапшина Е. Д. Флора болот юго-востока Западной Сибири. / Е. Д. Лапшина – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. -296 с.
11. Наставление гидрометеорологическим станциям и постам. Гидрометеорологические наблюдения на болотах. – 8-ой выпуск. Ленинград: Гидрометеиздат, 1990. -182 с.
12. Руководящий документ 52.18.826- 2015 Наставление гидрометеорологическим станциям и постам [Электронный ресурс] // Наблюдения за радиоактивным загрязнением компонентов природной среды. Выпуск 12. - Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу природной среды (Росгидромет) 2015 г. – 102 с. URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293755/4293755845.pdf> (дата обращения 07.06.2019).
13. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Москва – 2011 г.
14. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. Федеральное бюджетное учреждение «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Москва – 2011 г.
15. Алекин О. А. Общая гидрохимия:(химия природных вод) / О. А. Алекин. Ленинград: Гидрометеиздат, 1948. - 208 с.
16. Методика измерений массовой концентрации сульфат-ионов в природных водах турбидиметрическим методом. «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Москва – 2005 г.
17. Количественный анализ вод. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. ГУАК и Главный метеоролог Госкомэкологии России Цветков Г.М. Москва – 2004 г.
18. Количественный анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом. ГУАК и Главный метеоролог Госкомэкологии России Цветков Г.М. Москва – 2004 г.
19. Методика измерений массовой концентрации общего железа в природных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Москва – 2011 г.
20. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в природных водах меркуриметрическим методом. «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» Москва – 2011 г.

21. ГОСТ 23268.3-78 [Электронный ресурс] // Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения гидрокарбонат-ионов (с Изменением N 1) – 2003. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200022308> (дата обращения 07.06.2019).
22. ГОСТ 23268.2-91 [Электронный ресурс] // Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения двуокси углерода. – 2003. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200022307> (дата обращения 07.06.2019).
23. ГОСТ 15150-69 [Электронный ресурс] // Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды (с Изменениями N 1, 2, 3, 4, 5) – 2010. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200003320> (дата обращения 07.06.2019).
24. Современное лабораторное оборудование от НПО "КРИСМАС-ЦЕНТР" [Электронный ресурс] // Научно - производственное объединение КРИСМАС-ЦЕНТР. URL: <http://www.ccenter.msk.ru/cat/4241/fotometr-plamennyiy-pfa-378-prednaznachen-dlya-opredeleniya> (дата обращения 07.06.2019).
25. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / под ред. д-ра хим. наук Ю. Ю. Лурье. Издание 2-е, исправленное. М., «Химия» 1973. - 376 с.
26. Воробьева Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 324 с.
27. ГОСТ 22729-84. [Электронный ресурс] // Анализаторы жидкостей ГСП Общие технические условия. – 1984. 19 с. URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-22729-84> (дата обращения 07.06.2019).
28. ООО «НПП Томьаналит» [Электронный ресурс] // Предприятие ООО «НПП Томьаналит». URL: <https://www.tomanalyt.ru/ru/catalog/voltammetric-analyzers/195-ta-lab/> (дата обращения 07.06.2019).
29. СибНИИСХиТ [Электронный ресурс] // официальный сайт Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа. URL: <http://www.sibniit.tomsknet.ru/> (дата обращения 01.08.2016).
30. StatSoft. [Электронный ресурс] // Электронный учебник по статистике. URL: <http://statsoft.ru/home/textbook/modules/stfacan.html> (дата обращения 07.06.2019).
31. Бахтин А. И. Факторный анализ в геологии / А. И. Бахтин, Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, Е.М. Нуриева. Учебное пособие. – Казань: Казанский государственный университет, 2007. – 32 с.

32. Дубровская Л.И. Компьютерная обработка естественно-научных данных методами многомерной прикладной статистики / Л.И. Дубровская, Князев Г. Б. Учебное пособие. - Томск: ТМЛ-Пресс, 2011,- 120 с.
33. ГОСТ 17.1.5.04-81 [Электронный ресурс] // Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия (с Изменением N 1) – 1985. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200024103> (дата обращения 07.06.2019).
34. Воистинова Е.С. Особенности гидрохимического режима северо-восточной части Васюганского болота в междуречье рек Бакчара и Икса (Западная Сибирь) // Воистинова Е.С. Харанжевская Ю.А., Синюткина А.А. / Водное хозяйство России. — 2018. — № 3. — С. 16-34.
35. ФГБУ «Западно-Сибирское УГМС». [Электронный ресурс] // Федеральное государственное бюджетное учреждение «Западно-Сибирское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. URL: <http://www.meteo-nso.ru/> (дата обращения 07.06.2019).
36. Icolog.ru [Электронный ресурс]: Экология и охрана окружающей среды. URL: <http://icolog.ru/metodiki/opredelenie-dioksida-ugleroda-v-vode.htm> (дата обращения 07.06.2019).
37. StudFiles [Электронный ресурс]: Файловый архив студентов. URL: <https://studfiles.net/preview/4239021/page:4/> (дата обращения 07.06.2019).
38. Axd.semestr.ru [Электронный ресурс]: Индекс сезонности. URL: <https://axd.semestr.ru> (дата обращения 07.06.2019).
39. Савичев О.Г. - Химический состав подземных и болотных вод таежной зоны Западной Сибири в естественном и нарушенном состоянии // О.Г. Савичев, О.А. Камнева / Вестник науки Сибири №1 2011 г. ТПУ- с. 23-29.
40. Bleuten W., Lapshina E.D., W. Ivens, Shinkarenko W.P., E. Wiersma. Ecosystem recovery and natural degradation of spilled crude oil in peat bog ecosystems of West Siberia // International Peat Journal. 1999. 9. P. 73-82.
41. Шварцев С.Л. Геохимия природных вод района Большого Васюганского болота // Шварцев С.Л., Рассказов Н.М., Сидоренко Т.Н., Здвижков М.А. / Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития – Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2002. – С. 139–149.

42. Берлин Ю.М. Нормальные алканы и изопреноидные углеводороды в донных осадках Карского моря // Берлин Ю.М., Верховская З.И., Егоров А.В. / Океанология. – 1999. – № 2. – С. 228–232.
43. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // Изв. Томского политехн. ун-та. 2009. Т. 314. № 1. С. 72-77.
44. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 367 с.
45. Рассказов М. Н. - Основные особенности химического состава болотных вод (на примере юго-восточной части Западной Сибири) – Изв. ТПУ. 2005. Т. 308. № 4 с. 55-58.
46. Алекин О.А. Основы гидрохимии / О.А. Алекин - Гидрометеорологическое изд-во Л: 1953. – 296 с.
47. Воистинова Е.С. Региональная характеристика химического состава болотных вод в Томской области // Е.С. Воистинова, Ю.А. Харанжевская / Изв. Самарского научного центра РАН, том 16, №1(4), 2014. – 942-946 с.
48. Инишева Л.И. Условия формирования и геохимия болотных вод // Инишева Л.И. / Болота и биосфера. Мат-лы II научн. школы. Томск: Изд-во ТГПУ, 2003. С. 38–49.
49. Инишева Л.И. Большое Васюганское болото: результаты комплексных исследований торфоболотной системы // Инишева Л.И., Дементьева Т.В., Белова Е.В. и др. / Большое Васюганское болото. Современное состояние и процессы развития / Под ред. М.В. Кабанова. – Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2002. – С. 165–168.
50. Васюганское болото (природные условия, структура и функционирование) / 2-е изд., под ред. Л.И. Инишевой. – Томск: ЦНТИ, 2003. – 212 с
51. Рассказов Н.М. Природные условия формирования и химический состав воды водораздельных низинных болот Васюганья (Томская область) // Рассказов Н.М. / Болота и биосфера. Мат-лы II научн. школы. Томск: Изд-во ТГПУ, 2003. С. 62–64.
52. Шмаков А. В. Гидрогеохимический режим заболоченных территорий в подтаежной зоне Западной Сибири (на примере Тимирязевского болота у г. Томска) – ТПУ- 2016. – 201 с.
53. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.
54. Воронков П.П. Основные черты формирования режима ионного состава поверхностных вод в условиях севера / П. П. Воронков. // Тр. ГГИ. – 1951. – Вып.33(87).
55. Перельман А.И. Геохимия природных вод / А.И. Перельман .– М.: Наука,1982. – 154 с.
56. Бахнов В.К. Биогеохимические аспекты болотообразовательного процесса /В.К. Бахнов. – Новосибирск, 1986. – 190 с.

57. Межибор А.М. Экогеохимия элементов-примесей в верховых торфа Томской области: автореф. дис. канд. геол.-минер. наук. – Томск: Томск.политехн. ун-т, 2009. – С. 22.
58. Грабовская Л.И. Геохимия окружающей среды / Л.И. Грабовская, А.А. Беус, Н.В. Тихонова. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
59. Шварцев С.Л. Качество речных вод и проблемы управления водопользованием в бассейне реки Томи / С.Л. Шварцев, О.Г. Савичев // Вычислительные технологии. – 2006. – Т. 11. – № S6. – С. 67–78.
60. Тюремнов С.Н. Изменение химического состава вод торфяных болот в зависимости от условий их залегания / С.Н. Тюремнов, И.Ф. Ларгин. // Труды ГГИ. – 1966. – Вып. 135. – С. 223 – 242.
61. Кац Н.Я. Типы болот СССР и Западной Европы и их географическое распространение / Д.М. Кац. – М.: Географиздат, 1948. – 320 с.
62. Никонов М. Н. Агрохимическая характеристика различных видов торфа закономерности их изменения // М.Н. Никонов. // Тр. конф. по мелиорации освоению болотных и заболоченных почв. – Минск, 1956. – С. 438–449.
63. Романов В.В. Гидрофизика болот / В.В. Романов. – Л.: Гидрометеиздат, 1961. – 360 с.
64. Черняева П. Е., Еремеева М. Е. Гидрохимия болот. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 430 с.
65. Дроздова, В.М.; Петренчук, О.П.; Селезнева, Е.С. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР Издательство: Л.: Гидрометеиздат - 212 с. - 1964 г.
66. Цыганенко, А.Ф. Опыт изучения гидрохимического ионного баланса верхового болота / А.Ф. Цыганенко // Вест. ЛГУ. Сер. биол. 1962. - Т. 15, вып. 3. - С. 31-45.
67. Иванова Е.С. Многолетняя динамика содержания гуминовых веществ в водах низинного болота в южно-таежной подзоне Западной Сибири // Е.С. Иванова, Ю.А. Харанжевская, Е.С. Воистинова / Вестник Томского государственного университета. Биология. 2012. № 2 (18). С. 7–16
68. Кабанов М.В. Исследование природно-климатических процессов на территории Большого Васюганского болота. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. — 243 с. — (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 38).
69. Кабанов М. В. Влияние ландшафтных и гидрометеорологических условий на эмиссию CO₂ в торфоболотных экосистемах. Доклады Академии наук. – 2008. – т. 418 №4. – с. 539-542.
70. Головацкая Е. А. Влияние факторов среды на эмиссию CO₂ с поверхности олиготрофных торфяных почв Западной Сибири. // Е. А. Головацкая, Е. А. Дюкарев / Почвоведение, 2012, № 6, с. 658–667.

71. Манасыпов Р.М. Элементный состав макрофитов термокарстовых озер Западной Сибири. // Манасыпов Р.М., Покровский О. Г и др. - Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. 50–65.
72. Biogeochemistry of Thermokarst Lakes of Western Siberia // O.S. Pokrovsky, L.S. Shirokova and S.N. Kirpotin (CNRS, University of Toulouse, France; Institute of Ecological Problems of the North, UroRAS, Arkhangelsk, Russia and Tomsk State University, Tomsk, Russia.
73. Western Siberia wetlands as indicator and regulator of climate change on the global scale Sergey N. Kirpotin. – 2009. – 14.
74. Калюжный И. Л. Гидрохимический режим и химический состав вод мезоолиготрофных болотных массивов Кольского полуострова / И. Л. Калюжный // Вестник Кольского научного центра РАН. — 2016. — № 3 (26). — С. 101-131.
75. Калюжный И. Л. Общие черты формирования гидрохимического режима и химического состава вод эвтрофных болотных массивов / И. Л. Калюжный // Водное хозяйство России. — 2016. — № 3. — С. 30-46.
76. Effects of warming and increased nitrogen and sulfur deposition on boreal mire geochemistry. Carolina Olid, Richard Bindler, Mats B Nilsson, Tobias Eriksson, Jonatan Klaminder. // Department of Ecology and Environmental Science, 5 Umeå University, Department of Forest Ecology and Management, Swedish University of Agricultural Sciences Umeå, Sweden. – 2016. – 25 С.
77. Review of Water Chemistry Research in Naturaland Disturbed Peatlands. Richard A. Bourbonniere. Water Science and Technology Directorate, Aquatic Ecosystem Impacts Research Division, Environment, Canada, Burlington.
78. Савичев О. Г. Временные изменения химического состава вод в восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь) / Савичев О. Г., Мазуров А. К. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 2. 38–48
79. Калюжный И. Л. Испарение с болотных массивов зоны олиготрофных болот/ И. Л. Калюжный, К. Д. Романюк //Вестник ТГПУ. - 2009. - Выпуск 3 (81) – С. 120-125.
80. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода – порода: в 5 т. Т. 2. Система вода–порода в условиях зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев, Б.Н. Рыженко, В.А. Алексеев, Е.М. Дутова, И.А. Кондратьева, Ю.Г. Копылова, О.Е. Лепокурова / отв. ред. Б.Н. Рыженко. – Новосибирск: СО РАН, 2007. – 389 с.
81. Авессаломова И.А. Геохимические ловушки на пути анионогенных элементов (на примере таёжных ландшафтов Восточно-Европейской равнины) // Авессаломова И.А.,

- Дьяконов К.Н., Савенко А.В. / Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. – 2012. – № 1. –С. 29–35.
82. Природные режимы средней тайги Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1977. 304 с.
83. Кремлева Т.А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам: автореф. дисс. д-ра хим. наук. Москва, 2015. 260 с.
84. Water.ru [Электронный ресурс] -
URL: <https://www.water.ru/bz/param/electroconductivity.php> (дата обращения 07.06.2019).
85. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Г.К. Будников / Соросовский образовательный журнал – Биология - 1998 - №5 – 23-29 с.
86. Архипов В.С. Применение нейтронно-активационного анализа для изучения состава торфа // Архипов В.С. Резчиков В.И., Смольяинов С.И., Царенков А.И. / Химия твердого топлива. 1988а. - № 3,- С. 30-33.
87. Богдановский Г.А. Химическая экология. Учебное пособие. // Москва: Изд-во МГУ, 1994. 237 с. [Электронный ресурс] – URL: <http://www.hi-edu.ru/e-books/xbook292/01/part-012.htm> (дата обращения 07.06.2019).
88. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03, утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 года.

Обработан файл:
диссертации 12.06.19.pdf.

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 95.07%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 4.93%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 37 с.

Документы из базы



Источники заимствования	В списке литературы	Источники заимствований
1. Региональная характеристика химического состава болотных вод в Томской области		
Авторы: Вокитникова Елена Сергеевна, Харакеевская Юлия Александровна. Год публикации: 2014. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/regionalnaya-harakteristika-himicheskogo-sostava-bolotnyh-vod-v-tomskoy-oblasti Показать заимствования (25)	—	1.69%
2. Создание многокомпонентных образцов для контроля состава природных вод и установление их аттестованных значений содержания ионов железа (III) и железа общего		
Авторы: Трубанева Лариса Викторовна, Лоханина Светлана Юрьевна, Коцеева Ольга Олеговна.	—	1.02%
3. Методы исследования полигона твердых бытовых отходов		
Авторы: Шаевки Валерия Валерьевна, Капусты Алексей Сергеевич. Год публикации: 2012. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/metody-issledovaniya-poligona-tverdyh-bytovykh-otkhodov-1 Показать заимствования (12)	—	0.92%
4. Разработка образцов для контроля показателей качества состава природных вод		
Авторы: Трубанева Лариса Викторовна, Лоханина Светлана Юрьевна, Стергова Анна Владимировна, Белоусовская Вера Александровна. Год публикации: 2007. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-obraztsov-dlya-kontrolya-pokazateley-kachestva-sostava-prirodnih-vod Показать заимствования (13)	—	0.86%
5. Основные особенности химического состава болотных вод (на примере юго-восточной части Западной Сибири)		
Авторы: Раскаева Н. М. Год публикации: 2005. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-himicheskogo-sostava-bolotnyh-vod-na-primere-yugo-vostochnoy-chasti-zapadnoy-sibiri Показать заимствования (11)	—	0.86%
6. Исследование влияния хлорид-сульфат-ионов при определении содержания ионов железа (III) и железа общего в питьевых и природных водах		
Авторы: Трубанева Лариса Викторовна, Лоханина Светлана Юрьевна, Коцеева Ольга Олеговна. Год публикации: 2009. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vliyaniya-khlorid-sulfat-ionov-na-opredeleniye-soderzhaniya-ionov-zheleza-iii-i-zheleza-obshchego-v-pitnyevykh-i-prirodnih-vodakh Показать заимствования (13)	—	0.82%
7. Исследование возможности определения низких концентраций ионов железа (III) в природных водах фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты		
Авторы: Трубанева Лариса Викторовна, Лоханина Светлана Юрьевна, Коцеева Ольга Олеговна. Год публикации: 2010. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vozmozhnosti-opredeleniya-nizkikh-kontsentratsiy-ionov-zheleza-iii-v-prirodnih-vodakh-fotometricheskim-metodom-v-presutstviy-sulfosalicilovoy-kisloty Показать заимствования (19)	—	0.74%
11. Анализ азота и его соединений		
Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат. http://mobinfo.org/download/shimija/165491.zip Показать заимствования (10)	—	0.56%
12. Реферат: Анализ азота и его соединений		
Год публикации: 2016. Тип публикации: реферат. http://www.bestreferat.ru/files67/bestreferat/70167.docx Показать заимствования (10)	—	0.56%