

## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 556.551.4

Л.И. Дубровская, Н.С. Дмитриева

### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ФОНОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЛАВНЫХ ИОНОВ В ВОДАХ ЛЕВОБЕРЕЖНЫХ ПРИТОКОВ СРЕДНЕЙ ОБИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-05-41116 РГО-а).

Оценены средние многолетние концентрации макроэлементов в реках, стекающих с северо-восточного макросклона (периферии) Большого Васюганского болота. Проведен сравнительный анализ расчетов фоновых концентраций разными методами: средним арифметическим, средним взвешенным арифметическим, средним геометрическим. В качестве весов в методе средневзвешенного арифметического использованы объемы сезонного стока, что объясняется генетической разнородностью источников питания рек в разные фазы водного режима. Анализируются различия количественных показателей концентраций главных ионов в зависимости от фазы водного режима, в разных по заболоченности речных бассейнах.

**Ключевые слова:** фоновые концентрации; ионно-солевой состав; речные воды; заболоченный водосбор; Западная Сибирь.

Оценка величин, анализ соотношений и закономерностей пространственного распределения основных гидрохимических показателей вод местного стока в разных частях бассейна и в разные гидрологические сезоны представляют собой важную проблему, так как, помимо первоочередной задачи оценки качества вод, изучение преобразования гидрохимических показателей позволяет идентифицировать условия и процессы трансформации водных экосистем.

Изучение химического состава речных вод в бассейне Средней Оби берет начало с работ О.А. Алекина (1949), В.П. Казаринова с соавторами (1965), А.Э. Конторовича (1971) и др. В последнее десятилетие активизировались работы по изучению геохимического воздействия болот на состав речных и подземных вод и формирование гидрохимического стока с водосборов Обь-Иртышского междуречья [1–9]. Однако многофакторность процесса формирования гидрохимического стока с заболоченных водосборов, немногочисленность измерений, расхождения в количественных оценках ионно-солевого состава речных вод района разными авторами свидетельствуют о недостаточной изученности закономерностей формирования качества речных вод в бассейне Средней Оби.

Решение многих задач, связанных с анализом внутригодовой и многолетней динамики концентраций отдельных химических элементов в речных водах, выявлением природных и антропогенных аномалий, эколого-геохимическим районированием, оценкой допустимого воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду и т.д., возможно лишь на основе показателей, осредненных за те или иные интервалы времени. Сложившуюся геохимическую обстановку и происходящие в ней процессы характеризует, в первую очередь, ионно-солевой состав природных вод, поэтому в работе предметом исследований были концентрации главных ионов, или макрокомпонентов.

В связи с вышесказанным целью данных исследований являлись:

1. Сравнительный анализ различных методов определения фоновых концентраций главных ионов.

2. Изучение пространственно-временных изменений концентраций главных ионов в речных водах с заболоченных водосборов левобережных притоков Оби.

Исходными материалами для исследований послужили аналитические данные гидрохимических анализов Росгидромета на 12 реках и стоквые данные по 4 гидрологическим постам за период 1997–2009 гг. (табл. 1). Отбор проб воды осуществлялся на глубине 0,3 м, определение концентраций химических элементов проводилось по стандартным методикам.

Таблица 1  
Количество и сроки гидрохимических наблюдений

№ п/п	Река-створ	Количество проб*	Период наблюдений
1	р. Шегарка – с. Бабарыкино	82/55	1997–2009 гг.
2	р. Чая – с. Подгорное	38/32	1999, 2000, 2005–2009 гг.
3	р. Бакчар – с. Гореловка	41/29	1997–1999, 2005–2009 гг.
4	р. Парбиг – п. Веселый	12/0	1997–1999 гг.
5	р. Андарма – с. Панычево	50/30	1997–2002, 2004–2009 гг.
6	р. Икса – с. Плотниково	65/44	1997–2009 гг.
7	р. Икса – с. Ермиловка	12/12	2008, 2009 гг.
8	р. Парабель – с. Новиково	55/42	1997, 2000–2009 гг.
9	р. Чузык – с. Пудино	11/11	2008, 2009 гг.
10	р. Васюган – с. Новый Васюган	12/12	2008, 2009 гг.
11	р. Васюган – с. Средний Васюган	22/22	2004, 2006–2009 гг.
12	р. Васюган – д. Наунак	8/2	1997, 2004 гг.

\*В знаменателе указано число проб для иона  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , в числителе – число проб для остальных ионов.

**Методика исследований.** Существует много уточнений понятия «фоновая концентрация» химического элемента для разных сред. В данной работе под этим термином понимается наиболее типичное содержание элемента – среднее многолетнее значение

его концентрации, определенное по репрезентативному ряду наблюдений.

Определение среднееголетних концентраций химических элементов представляет объективные трудности, связанные с неравномерностью отбора проб по времени (рис. 1). Общеизвестно, что простые средние характеристики временных рядов (арифметическое, геометрическое) дают близкие к реальным значения при условии постоянства шага наблюдения и количественно выстраиваются в цепочку:

$$X_{\text{геом}} < X_{\text{арифм}}. \quad (1)$$

В имеющихся данных, как правило, на 1–2 пробы с высокой концентрацией (в подавляющем числе наблюдений в зимнюю и осеннюю межени) приходится 3–6 проб с низкими значениями (фаза половодья). Поэтому при простом осреднении (арифметическом или геометрическом) среднее годовое или среднее многолетнее значения концентрации будут зависеть от соотношения между количеством проб с низкими и высокими значениями концентраций. Например, если увеличить число проб в весеннее время, то среднегодовая концентрация уменьшится. Этот же эффект «работает» и при расчете средней многолетней концентрации, искусственно занижая ее.

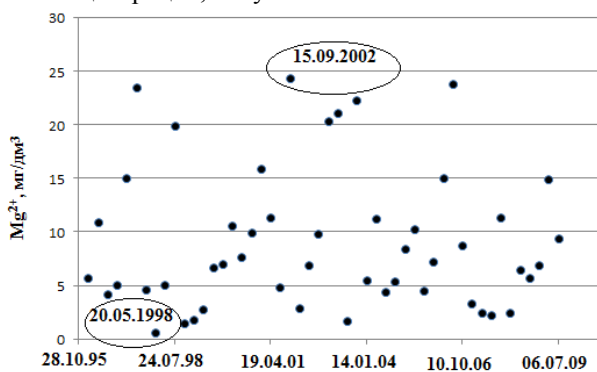


Рис. 1. Распределение проб с концентрациями ионов магния в водах р. Андарма – с. Панычево (в хронологическом порядке)

Для сравнения фоновые концентрации были рассчитаны четырьмя методами: 1) методом среднего арифметического как наиболее часто используемым; 2) методом взвешенного среднего арифметического, учитывающего водность периодов осреднения; 3) методом среднего геометрического как характеристики равновесного состояния системы «речные воды – донные отложения – речные наносы – атмосферный воздух» согласно [10]; 4) одним из методов, предложенных в [11].

Обоснованием применения метода среднего арифметического взвешенного являются высказанные в работах [1, 12] положения о единстве формирования водного и химического стока рек и связи высокой изменчивостью показателей качества вод по сезонам с генетической разнородностью источников питания рек в разные фазы водного режима. При таком подходе доля вклада той или иной концентрации в рассчитываемые средние годовые или средние многолетние значения будет пропорциональна объему стока фазы водного режима, в которую она была зафиксирована. Расчет ведется по формуле

$$\bar{C} = \sum_{i=1}^n C_i W_i / \sum_{i=1}^n W_i, \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация химического элемента в  $i$ -ю фазу водного режима при расчете среднегодовых значений или среднегодовая концентрация  $i$ -го года при расчете среднего многолетнего значения;  $W_i$  – объем водного стока с концентрацией  $C_i$ ;  $n$  – количество фаз водного режима при расчете среднегодовых значений или количество лет наблюдений при расчете среднего многолетнего значения.

Подробное обоснование использования метода среднего геометрического для количественной оценки гидрохимического фона имеется в работе [10]. Там же под термином «фоновый» понимается условно равновесное состояние водного объекта, сформировавшегося под влиянием природных и антропогенных факторов за предшествующий статистически однородный период. Среднее значение концентрации главного иона ( $C_{\text{ср}}$ ) в этом случае рассчитывается по формуле

$$C_{\text{ср}} = \left( \prod_{i=1}^n C_i \right)^{1/n},$$

где  $C_i$  –  $i$ -е значение концентрации главного иона;  $n$  – число значений  $C_i$ , взятых для определения  $C_{\text{ср}}$ .

**Результаты исследований.** Для сравнительного анализа средних многолетних концентраций макрокомпонентов, рассчитанных разными методами, были выбраны рр. Шегарка, Андарма, Икса и Парабель, так как только по ним имелись наиболее полные (без пропусков) данные по водному стоку, необходимому для расчета концентраций методом среднего взвешенного арифметического. Водность рек в рассматриваемый временной интервал (1997–2009 гг.) характеризуется на разностно-интегральной кривой четным числом подъёмов и спадов, т.е. выбранный отрезок времени является репрезентативным. По рассчитанным средним многолетним концентрациям можно проследить следующие закономерности (табл. 2):

- для всех ионов на всех постах выполняется соотношение (1), т.е. средние многолетние концентрации, рассчитанные методом среднего геометрического ( $C_{\text{ср. геом}}$ ), меньше осредненных по методам средних арифметических ( $C_{\text{ср. арифм}}$ );

- для катиона  $\text{Mg}^{2+}$ , аниона  $\text{HCO}_3^-$  и суммы всех ионов характерно соотношение  $C_{\text{ср. арифм}} > C_{\text{ср. взв. арифм}}$ ;

- концентрации суммы ионов  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  (за исключением р. Шегарка – с. Бабарькино) выстраиваются в цепочку:  $C_{\text{ср. взв. арифм}} > C_{\text{ср. арифм}}$ .

По остальным ионам сложно сделать какой-либо вывод о характерной последовательности во взаимном расположении среднееголетних концентраций, единой для всех четырех рек.

Обратим внимание, что при осреднении сезонных концентраций по методу среднего взвешенного в качестве весов использовались объемы водного стока за сезоны, определенные генетическим методом выделения половодья на гидрографах стока, а сроков начала зимней межени – по датам установления ледостава. При осреднении концентраций за многолетний период весовыми коэффициентами служили объемы водного стока за отдельные годы.

Количественные различия между концентрациями, рассчитанными разными методами, будем анализировать, сравнивая с наиболее часто используемым методом – средним арифметическим:

– наименьшие расхождения получились методом среднего взвешенного арифметического ( $\delta_2$ ) и составили для ионов  $Mg^{2+}$  от 6 до 27%, для  $Na^+ + K^+$  – от 7 до 21% и для суммы ионов ( $\Sigma_{и}$ ) – 8–13%;

– для иона  $Ca^{2+}$  наиболее близкие значения фиксируются методом среднего геометрического (7–17%);

– для анионов  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  результаты получились неоднозначными (т.е. для половины рек лучшее приближение методом среднего геометрического, а для другой половины – методом среднего взвешенного арифметического).

Т а б л и ц а 2

Сравнение средних многолетних концентраций главных ионов, рассчитанных разными методами (по данным за 1997–2009 гг.), мг/дм<sup>3</sup>

Река-пост	Метод среднего арифметического		Метод среднего геометрического		Метод среднего арифметического взвешенного		$\delta_3$ , %
	С		С	$\delta_1$ , %	С	$\delta_2$ , %	
<b><math>Mg^{2+}</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	14,3		11,5	19,6	13,5	5,6	14,8
р. Андарма – с. Паньчево	9,1		6,8	25,3	8,2	9,9	17,1
р. Икса – с. Плотниково	11,5		8,27	28,1	8,4	27,0	1,5
р. Парабель – с. Новиково	7,91		6,49	18,0	7,23	8,6	10,2
<b><math>Ca^{2+}</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	65,1		60,7	6,8	78,6	20,7	22,8
р. Андарма – с. Паньчево	50,3		43,1	14,0	43,6	13,3	1,1
р. Икса – с. Плотниково	40,4		33,8	16,0	26,8	33,7	26,1
р. Парабель – с. Новиково	36,1		29,8	17,0	30,9	14,4	3,6
<b><math>Na^+ + K^+</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	29,9		14,8	50,5	23,7	20,7	37,6
р. Андарма – с. Паньчево	31		16,8	45,8	35	12,9	52,0
р. Икса – с. Плотниково	24,6		14,3	41,9	26,2	6,5	45,4
р. Парабель – с. Новиково	19,2		11,9	38,0	23	19,8	48,3
<b><math>Cl^-</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	8,9		8,1	9,0	8,2	7,9	1,2
р. Андарма – с. Паньчево	4,7		4,2	10,6	4,3	8,5	2,3
р. Икса – с. Плотниково	7,4		6	18,9	6,8	8,1	11,8
р. Парабель – с. Новиково	3,9		2,6	33,3	4,1	5,1	36,6
<b><math>SO_4^{2-}</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	46,2		38,8	16,0	49,6	7,4	21,8
р. Андарма – с. Паньчево	53,5		39,4	26,4	66,1	23,6	40,4
р. Икса – с. Плотниково	54,3		41,6	23,4	68	25,2	38,8
р. Парабель – с. Новиково	48,9		33,3	31,9	52,7	7,8	36,8
<b><math>HCO_3^-</math></b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	264		238	9,8	240	9,1	0,8
р. Андарма – с. Паньчево	195		145	25,6	152	22,1	4,6
р. Икса – с. Плотниково	163		110	32,5	125	23,3	12,0
р. Парабель – с. Новиково	131		100	23,7	109	16,8	8,3
<b>Сумма ионов</b>							
р. Шегарка – с. Бабарыкино	428		372	13,1	399	6,8	6,8
р. Андарма – с. Паньчево	344		255	25,9	322	6,4	20,8
р. Икса – с. Плотниково	301		214	28,9	234	22,3	8,5
р. Парабель – с. Новиково	247		184	25,5	226	8,5	18,6

Примечание. С – средняя многолетняя концентрация главных ионов;  $\delta_1$  – процентное расхождение между методом среднего арифметического и среднего геометрического;  $\delta_2$  – процентное расхождение между методом среднего арифметического и среднего взвешенного арифметического;  $\delta_3$  – процентное расхождение между методом среднего взвешенного арифметического и среднего геометрического.

В среднем концентрации ионов, рассчитанные по методу среднего геометрического, оказались заниженными, по сравнению с методом среднего арифметического, на 24% при минимальном расхождении в 7% ( $Ca^{2+}$ ), максимальном – 51% ( $Na^+ + K^+$ ).

Расчет фоновых концентраций макрокомпонентов для р. Шегарка – с. Бабарыкино по методу, предложенному в [11], показал завышение величин концентраций в 1,5–3 раза по сравнению с методами среднего арифметического, среднего геометрического и среднего взвешенного арифметического.

Такие завышенные значения концентраций объясняются тем, что в [11] за фоновую концентрацию вещества принимается статистически обоснованная верхняя доверительная граница возможных средних значений концентраций этого вещества, рассчитанная

по результатам гидрохимических наблюдений для наиболее неблагоприятных гидрологических условий или наиболее неблагоприятного в отношении качества воды периода (сезона) в годовом цикле.

**Сезонная динамика главных ионов.** Изменение концентраций макрокомпонентов, их суммы и значений рН внутри года носит выраженный сезонный характер, примерно соответствующий внутригодовому изменению водности рек. Наиболее тесная связь имеется между минерализацией ( $\Sigma_{и}$ ) и нормой модуля стока ( $M_Q$ ). Наилучшая оценка качества аппроксимации ( $S/\sigma = 0,66$ ) была получена при использовании линейного уравнения  $\Sigma_{и} = -70,25 \cdot M_Q + 580,17$  (рис. 2). Однако для отдельных ионов такой четкой зависимости концентрации от модуля водного стока нет.

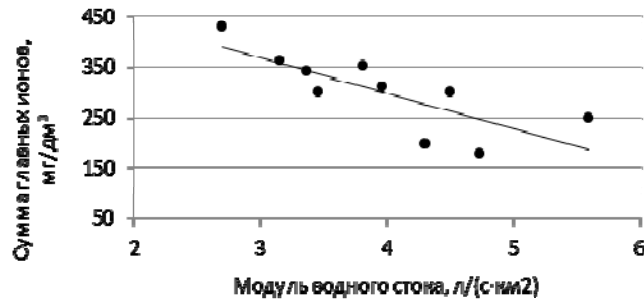


Рис. 2. Зависимость средних многолетних значений минерализации от нормы модулей водного стока исследуемых рек

Для анализа внутригодовой динамики целесообразнее рассматривать год с наибольшим количеством проб, таким оказался 2008 г. Содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  в водах исследуемых рек было подвержено заметным колебаниям в течение этого года. Максимальные концентрации этих ионов наблюдались в меженный период (зимняя межень и летне-осенний сезон), минимальные – в период половодья.

Внутригодовой ход концентраций катиона  $\text{Ca}^{2+}$  имеет такое же очертание, как и аниона  $\text{HCO}_3^-$ : в период зимней межени ионы кальция и гидрокарбоната достигают максимальных значений за счет грунтового питания реки, в половодье концентрации их резко снижаются; в летне-осенний сезон концентрации начинают увеличиваться за счет выпадения ионов с атмосферными осадками и за счет увеличения грунтового питания.

Иной характер распределения внутри года имеют концентрации сульфат-аниона, что является прямым следствием влияния болот на состав речных вод. Как правило, для него характерны максимальные концентрации в вегетационный период, связанные с процессами окисления наземных, водных веществ растительного и животного происхождения и выносом продуктов окисления с поверхностными водами. Например, для р. Андарма – с. Панычево из 7 лет наблюдений, за которые имеются анализы для всех сезонов, максимальные концентрации сульфат-аниона наблюдались 5 лет в половодье.

Нет однозначности в сроках наблюдения максимальных концентраций суммы ионов  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ . Например, на р. Икса – с. Плотниково максимальная концентрация  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  наблюдалась зимой 2004 г. ( $40,8 \text{ мг/дм}^3$ ), в 2005 г. – в сентябре ( $53,8 \text{ мг/дм}^3$ ), а в 2006 г. – в половодье ( $69,2 \text{ мг/дм}^3$ ).

Различия сезонных средних многолетних концентраций могут достигать больших величин, например в 1,5–4 раза – для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$ ; в 1,2–2,0 раза – для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ ; менее всего – для аниона  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – в среднем в 1,5 раза (табл. 3).

Концентрации за межень в табл. 3 рассчитаны по соответствующим значениям летне-осеннего сезона и зимней межени по формуле (2). Среднегодовая минерализация также является средневзвешенной величиной минерализаций половодья, летне-осеннего сезона и зимней межени.

Таблица 3

Сезонные концентрации, рассчитанные с учетом объемов водного стока за сезоны и годы (метод среднего арифметического взвешенного), за период наблюдений 1997–2009 гг.,  $\text{мг/дм}^3$

Ион	Сезон	р. Шегарка – с. Бабарыкино	р. Икса – с. Плотниково	р. ПарABELь – с. Новиково	р. Андарма – с. Панычево
$\text{Mg}^{2+}$	Половодье	<b>12,0</b>	6,6	5,1	5,8
	Межень	<b>15,9</b>	11,8	<b>9,8</b>	12,0
$\text{Ca}^{2+}$	Половодье	<b>39,6</b>	21,2	<b>16,9</b>	24,3
	Межень	80,1	<b>36,9</b>	46,9	63,2
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Половодье	22,5	25,0	21,7	27,4
	Межень	26,0	30,0	25,9	41,1
Cl	Половодье	6,8	5,6	2,0	3,6
	Межень	<b>11,3</b>	7,0	5,7	4,7
$\text{SO}_4^{2-}$	Половодье	58,6	69,9	56,6	62,9
	Межень	36,9	67,5	43,8	65,0
$\text{HCO}_3^-$	Половодье	<b>152</b>	68,6	62,6	63,0
	Межень	<b>307</b>	142	<b>166</b>	<b>263</b>
Минерализация	Половодье	291	200	169	197
	Межень	473	296	288	457
	Средняя годовая	399	234	226	322

Примечание. Полу жирным курсивом выделены концентрации, которые можно считать фоновыми в силу репрезентативности ряда наблюдений.

Репрезентативность гидрохимических данных определялась относительной средней квадратической ошибкой ( $\sigma_c$ ) среднего значения ряда наблюдений, показывающей, насколько она отличается от нормы. Длина ряда считается достаточной для определения средней концентрации ( $C_{cp}$ ) и коэффициента вариации ( $C_v$ ), если  $\sigma_c < 10\%$  и  $\sigma_{cv} < 10\%$ .

**Межгодовая динамика макрокомпонентов.** Исследование рядов концентраций химических элементов на тренд производилось отдельно для сезонов и средних годовых значений методом анализа показателя трендовых изменений [13]. Анализировались средние концентрации, рассчитанные методом среднего взвешенного. Для временного ряда вычислялся показатель трендовых изменений  $Y$  по формуле

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n C_i - C_0}{C_0},$$

где  $C_i$  – число последующих членов ряда, превышающих предыдущие;  $n$  – число наблюдений;  $C_0 = n(n-1)/4$ .

При  $Y = -1$  – ряд убывающий,  $Y = 1$  – ряд возрастающий,  $Y = 0$  – тренд отсутствует.

Статистическая значимость показателя  $Y$  оценивается переходом от переменной  $Y$  к  $Z$  по формуле

$$Z = 3Y \sqrt{\frac{C_0}{n+0.25}}.$$

Если  $|Z| > 1,96$ , то с вероятностью ошибки 0,05 (т.е. на уровне значимости 0,05) можно утверждать, что наличие тренда достоверно.

Наличие статистически достоверных тенденций на увеличение выявлено для среднегодовых концентраций ионов  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ , а также на уменьшение аниона  $\text{HCO}_3^-$  в водах рр. Икса и Парабель (рис. 3).

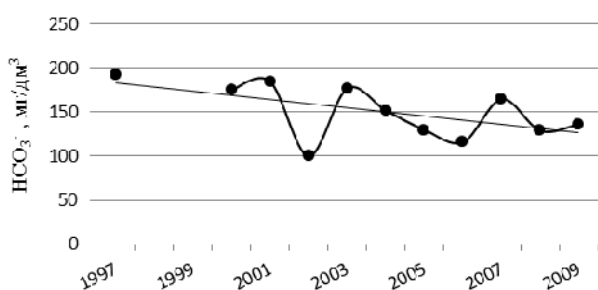


Рис. 3. Динамика среднегодовых концентраций иона  $\text{HCO}_3^-$  в водах р. Икса – с. Плотниково

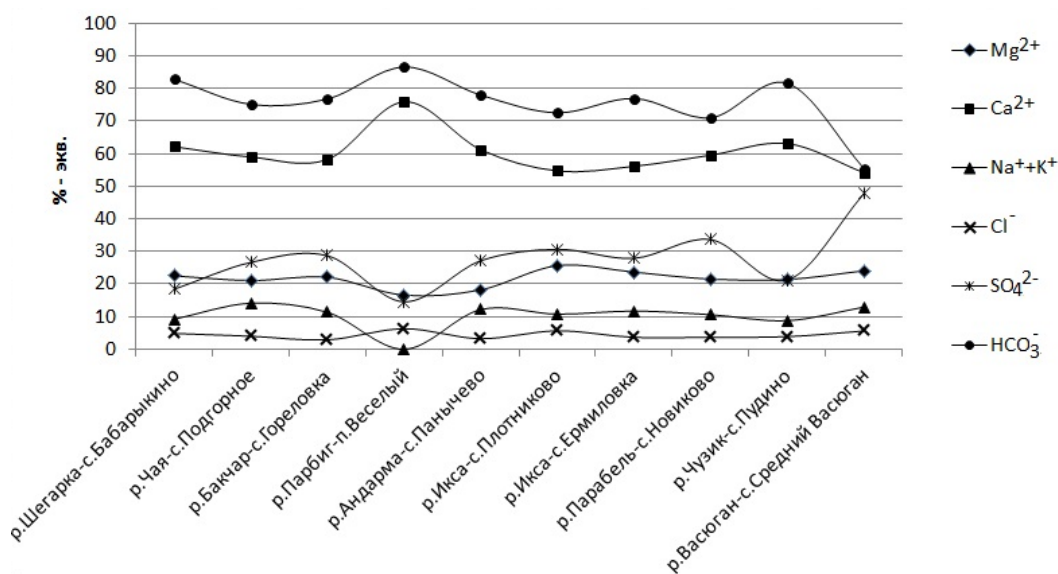


Рис. 4. Пространственное распределение концентраций главных ионов, %-экв.

Нарушение характерного для района соотношения между ионами в водах р. Парбиг – п. Веселый, скорее всего, объясняется малым числом проб.

Следует отметить довольно высокие концентрации сульфат-аниона в водах исследуемых рек. В ряде работ, например [3, 6, 10], концентрации иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в

Статистически незначимые тенденции различной направленности зафиксированы также для ионов:

- катиона магния в летне-осенний сезон и зимнюю межень на р. Парабель – с. Новиково;
- ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в половодье на р. Парабель – с. Новиково;
- иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в межень и в средних годовых концентрациях на р. Шегарка – с. Бабарыкино;
- аниона  $\text{HCO}_3^-$  на уменьшение в межень на р. Икса – с. Плотниково и на увеличение в средних годовых концентрациях на р. Шегарка – с. Бабарыкино.

Для каждого макрокомпонента построена картограмма изолиний пространственного распределения концентраций по исследуемой территории. Для макрокомпонентов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HCO}_3^-$  эти оценки хорошо согласуются с полученными менее затратным методом – простым геометрическим средним (табл. 2). Для левобережных притоков Средней Оби прослеживается тенденция уменьшения концентраций главных ионов и их суммарного содержания с юго-запада на северо-восток, за исключением аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Для установления степени сходства (или различий) ионно-солевого состава речных вод рассматриваемого района использовалась процент-мольная (%-экв.) форма выражения средних многолетних концентраций макрокомпонентов, рассчитанных методом среднего арифметического. Эта форма позволяет оценивать относительную долю, занимаемую разными ионами во всей ионно-солевой массе. Как видно из рис. 4, ионно-солевой состав (соотношение между ионами) речных вод рассматриваемого района различается незначительно.

речных водах этого района существенно ниже. В то же время в процент-мольном выражении (%-экв.), являющемся одним из методов контроля точности химического анализа нейтральных сред, соотношение между содержанием катионов и анионов имеет приемлемую точность (95 на 100%).

**Выводы.** Распределение средних содержаний главных ионов в речных водах в целом является вполне объяснимым и коррелирует с интенсивностью водообмена.

В среднем концентрации ионов, рассчитанные по методу среднего геометрического, оказались заниженными, по сравнению с методом среднего арифметического, на 24%. Для макрокомпонентов  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  и минерализации оценки многолетних концентраций методом среднего арифметического взвешенного достаточно хорошо согласуются с полученными менее затратным методом – простым геометрическим средним.

Хотя получение фоновых оценок концентраций с учетом объемов стока в разные фазы водного режима трудоемко, однако позволяет получать более надежные, генетически обоснованные результаты.

Анализ колебаний среднегодовых концентраций макрокомпонентов с 1997 по 2009 г. позволил установить, что выраженных изменений в рассматриваемых пунктах за вышеобозначенный период не произошло: зафиксированы лишь статистически значимые тенденции на уменьшение средних годовых концентраций аниона  $HCO_3^-$  в водах р. Парабель – с. Новиково и суммы катионов  $Na^+ + K^+$  на увеличение в водах рр. Икса и Парабель.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Земцов В.А., Крутовский А.О., Хасанов В.В., Кривошапко А.И. Экорегionalный подход к исследованию качества речных вод // Фундаментальные проблемы воды и водных ресурсов на рубеже третьего тысячелетия : материалы междунар. науч. конф. Томск : Изд-во НТЛ, 2000. С. 114–118.
2. Воиштинова Е.С., Парфенова Г.К. Изучение ионно-солевого состава поверхностных вод как составляющая оценки экологического состояния территории // Проблемы региональной экологии. 2012. № 6. С. 33–37.
3. Савичев О.Г., Базанов В.А., Скугарев А.А., Харанжевская Ю.А., Шмаков А.В. Водный и гидрохимический режим восточной части Васюганского болота (Западная Сибирь, Россия) // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316, № 1. С. 119–124.
4. Инишева Л.И., Инишев Н.Г. Элементы водного баланса и гидрохимическая характеристика олиготрофных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири // Водные ресурсы. 2001. Т. 28, № 4. С. 410–417.
5. Дубровская Л.И., Дроздова Д.В., Кураков С.А. Оценка элементов водного баланса и их динамика на заболоченных водосборах Васюганского болота // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2011. № 5. С. 112–116.
6. Харанжевская Ю.А. Ионный сток рек заболоченных территорий Западной Сибири // Вода: химия и экология. 2014. № 11 (77). С. 18–26.
7. Дубровская Л.И., Брежнева Е.С. Состав и многолетняя динамика гидрохимического стока заболоченных водосборов с олиготрофно сопряженными ландшафтами // Вестник Томского государственного педагогического университета. 2010. № 3. С. 108–113.
8. Савичев О.Г. Условия формирования ионного стока в бассейне средней Оби // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308, № 2. С. 54–58.
9. Лыготин В.А., Макушин Ю.В., Савичев О.Г., Кириленко Т.Д. Особенности и факторы формирования гидрохимического состояния поверхностных водных объектов на территории Томской области // География и природные ресурсы. 2005. № 1. С. 39–46.
10. Савичев О.Г. Фоновые концентрации веществ в речных водах таежной зоны Западной Сибири // Вестник Томского государственного университета. 2010. № 334. С. 169–175.
11. Методические указания. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков: РД 52.24.622-2001. М. : Росгидрометслужба, 2001. 83 с.
12. Земцов В.А. Экорегions бассейна Верхней и Средней Оби и определение целевых гидрохимических показателей качества вод местного стока // Доклады VI Всероссийского гидрологического съезда (28 сент. – 1 окт. 2004 г., Санкт-Петербург). Секция 4. Часть 2. СПб. : Метеоагентство Росгидромета, 2006. С. 67–71.
13. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика: для инженеров и научных работников М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. 816 с.

Статья представлена научной редакцией «Науки о Земле» 12 мая 2015 г.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CALCULATION METHODS OF THE BACKGROUND CONCENTRATIONS OF MAJOR IONS IN THE LEFT TRIBUTARIES OF THE MIDDLE OB RIVER

*Tomsk State University Journal*, 2015, 396, 225–231. DOI: 10.17223/15617793/396/39

**Dubrovskaya Larisa I., Dmitreva Natalya S.** Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: dubrli@sibmai.com; hydro@ggf.tsu.ru

**Keywords:** background concentrations; ion-salt structure; river water; wetland catchment; Western Siberia.

The average seasonal and multi-year concentration of macro-nutrients of river water and their spatial and temporal changes in wetland watersheds of the northeastern the Great Vasyugan Mire is calculated in this paper. The change of the ion-salt structure of the surface water is considered based on data of the Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring (12 hydrological stations for 13 years (1997–2009)). A comparative analysis of the calculations of the background concentrations by various methods – the arithmetic mean, the weighted average arithmetic, the geometric mean – is presented. The calculation of the background concentrations of major ions by the weighted average arithmetic based on the idea of the unity of the formation of the water and the chemical runoffs of a river due to the genetic heterogeneity of the nourishment sources of the rivers in the different phases of the water regime [1; 12]. The weights that were used are: when calculating the mean concentration per year the volume shares of water runoff in hydrological phases; when calculating the average long-term concentrations the volume shares of the annual runoff in the total for a long-term period. With this approach, it is easy to single out background concentrations of warm and cold periods of the year. For each macro-component a map of the spatial distribution of concentrations for the studied area was built. For  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ , and  $HCO_3^-$  macro-components, these estimates comply with those obtained by a less costly method – the simple geometric mean. The quantitative differences of the concentrations of macro-components depending on the phase of the water regime in the river basins of different swampiness are analyzed. The distribution of the average content of the main ions in river waters as a whole is quite understandable and well correlated with the intensity of water exchange. A linear dependence was determined between the long-term average sum of major ions and the runoff rate of the left bank tributaries of the Middle Ob during the observation period of 1997–2009 with the quality of the approximation of  $S/\sigma = 0.6$ . The analysis of the trends in the row of concentrations revealed statistically

significant ones for some of them. The long-term dynamics of the anion  $\text{HCO}_3^-$  has a statistically significant trend for the Ikksa River. The concentration of ions  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  during the observation period from 2002 to 2009 are characterized by a significant trend for an increase in the Ikksa and the Parabel rivers. It is concluded that although obtaining estimates of background concentrations and mineralization based on the volume of the runoff in different phases of the water regime is time-consuming and complex, yet it yields more reliable, genetically-based results.

#### REFERENCES

1. Zemtsov, V.A., Krutovskiy, A.O., Khasanov, V.V. & Krivoshapko, A.I. (2000) [Ecoregional approach to the study of river water quality]. *Fundamental'nye problemy vody i vodnykh resursov na rubezhe tret'ego tysyacheletiya* [Fundamental problems of water and water resources at the turn of the third millennium]. Proc. of the international scientific conference. Tomsk: NTL. pp. 114–118. (In Russian).
2. Voistinova, E.S. & Parfenova, G.K. (2012) Izuchenie ionno-solevogo sostava poverkhnostnykh vod kak sostavlyayushchaya otsenki ekologicheskogo sostoyaniya territorii [The study of ion-salt composition of surface water as a component of evaluation of the ecological state of the territory]. *Problemy regional'noy ekologii*. 6. pp. 33–37.
3. Savichev, O.G., Bazanov, V.A., Skugarev, A.A., Kharanzhevskaya, Yu.A. & Shmakov, A.V. (2010) Vodnyy i gidrokhimicheskiy rezhim vostochnoy chasti Vasyuganskogo bolota (Zapadnaya Sibir', Rossiya) [Water and hydrochemical regime of the eastern part of the Vasyugan Mire (Western Siberia, Russia)]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 316 (1). pp. 119–124.
4. Inisheva, L.I. & Inishev, N.G. (2001) Elements of Water Balance and Hydrochemical Characteristic of Oligotrophic Bogs in the Southern Taiga Subzone of Western Siberia. *Vodnye resursy – Water Resources*. 28 (4). pp. 410–417. (In Russian).
5. Dubrovskaya, L.I., Drozdova, D.V. & Kurakov, S.A. (2011) Estimation of Water Balance Elements and Their Times Dynamics on Marshland Waterpool with Big Vasyugan Mire. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta – Tomsk State Pedagogical University Bulletin*. 5. pp. 112–116. (In Russian).
6. Kharanzhevskaya, Yu.A. (2014) Ion flow of wetlands rivers in Western Siberia. *Voda: khimiya i ekologiya – Water: Chemistry and Ecology*. 11 (77). pp. 18–26. (In Russian).
7. Dubrovskaya, L.I. & Brezhneva, E.S. (2010) Composition and times dynamics of hydrohimichal flow with river-water from oligotrophic associate landscape. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta – Tomsk State Pedagogical University Bulletin*. 3. pp. 108–113. (In Russian).
8. Savichev, O.G. (2005) Usloviya formirovaniya ionnogo stoka v basseynе sredney Obi [Terms of ion runoff formation in the basin of the Middle Ob]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 308 (2). pp. 54–58.
9. L'gotin, V.A., Makushin, Yu.V., Savichev, O.G. & Kirilenko, T.D. (2005) Peculiarities and factors of the formation of the hydrochemical state of surface waters in the Tomsk Region. *Geografiya i prirodnye resursy – Geography and Natural Resources*. 1. pp. 39–46. (In Russian).
10. Savichev, O.G. (2010) Background concentration of substances in river waters of the taiga zone of Western Siberia. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta – Tomsk State University Journal*. 334. pp. 169–175. (In Russian).
11. RD 52.24.622-2001. (2001) *Metodicheskie ukazaniya. Provedenie raschetov fonovykh kontsentratsiy khimicheskikh veshchestv v vode vodotokov* [Guidelines. Calculations of background concentrations of chemicals in water streams]. Moscow: Rosgidrometsluzhba.
12. Zemtsov, V.A. (2006) [Ecoregions of the basin of the Upper and Middle Ob and the definition of target hydrochemical indices of local runoff water quality]. *Doklady VI Vserossiyskogo gidrologicheskogo s"ezda* [Reports of the VI All-Russian Hydrological Congress]. St. Petersburg. 28th September to 1st October 2004. Section 4. Pt. 2. St. Petersburg: Meteoagentstvo Rosgidrometa. pp. 67–71. (In Russian).
13. Kobzar', A.I. (2006) *Prikladnaya matematicheskaya statistika: dlya inzhenerov i nauchnykh rabotnikov* [Applied mathematical statistics: for engineers and scientists]. Moscow: FIZMATLIT.

Received: 12 May 2015