

УДК 502.51:502.173

Максимова М.П.

Московский государственный областной университет

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЕХНОГЕНЕЗА НА ГИДРОСФЕРУ.
МЕТОДИКА ОЦЕНКИ АНТРОПОГЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО
РЕЧНОГО СТОКА В МОРЯ**

M. Maximova

Moscow State Regional University

**EFFECT OF TECHNOGENESIS ON HYDROSPHERE. METHODS FOR
EVALUATING CHEMICAL ANTHROPOGENIC RIVER RUNOFF TO THE SEA**

Аннотация. В условиях возрастающего техногенного воздействия на гидросферу особенно актуально исследование антропогенного химического стока рек в водоемы, поскольку реки являются основными поставщиками химических компонентов с материка, как природных, так и техногенных. Дифференциация антропогенной составляющей химического стока от природных аналогов химико-аналитическими методами невозможна. Автором статьи разработана принципиально новая, теоретически обоснованная и апробированная эмпирически методика, позволяющая наиболее объективно выделить антропогенную составляющую стока химических компонентов на фоне естественных изменений гидролого-гидрохимического режима речного стока.

Ключевые слова: техногенез, гидросфера, загрязнение, реки, методика, оценка.

Abstract. The study on anthropogenic chemical river runoff to water basins becomes currently very urgent, especially under conditions of an increasing technogenic influence on hydrosphere, since the rivers are the major suppliers of both natural and technogenic chemical components from the continent. Differentiation of the anthropogenic component of the chemical runoff from its natural analogs by chemical-analytical methods is impossible. We have developed an essentially new, theoretically based and empirically approved methodology which allows one to isolate most objectively the anthropogenic constituent part of chemical components in the flow against the background of natural changes in hydrologo-hydrochemical conditions of river runoff.

Key words: technogenesis, hydrosphere, pollution, rivers, methodology, evaluation.

В период техногенеза антропогенные потоки вещества, в итоге переводятся в природные. Часть их иммобилизуется на территории водосборного бассейна, а часть, попадая в водотоки, достигает конечного водоема (моря). Природные воды – наиболее чувствительный индикатор антропогенных изменений природной среды.

В условиях возрастающего техногенного воздействия на гидросферу актуально изучение антропогенного влияния на моря посредством речного стока. Реки, впадающие в моря, являются основными поставщиками химических компонентов с материка, как природных, так и антропогенных (включая химические вещества аналоги природных).

Поставка в моря химических веществ техногенного генезиса не только загрязняет моря (воду и донные отложения), но приводит к загрязнению вредными, подчас токсичными элементами, гидробионтов, в том числе и промысловых, которые по трофической цепи концентрируют вредные химические компоненты (особенно рыбы). Антропогенное воздействие приводит и к нарушению гомеостаза – природной биогеохимической сбалансированности экосистемы морей и химических циклов, особенно в замкнутых и полужамкнутых водоемах. Прежде всего нарушается углеродный цикл, поскольку углерод является самым технофильным элементом, а также циклы сопутствующих жизненно важных элементов – N и P. Избыток

поступления техногенных азота и фосфора в водоемы может привести к их евтрофикации, а в критических случаях – к заражению донных отложений и придонных вод сероводородом.

Расчеты баланса биогенных элементов, для Белого, Балтийского, Азовского, Каспийского морей, показали, что с речным стоком в разнотипные моря поступает от 18 до 80% связанного азота и от 11 до 90% – фосфора (в среднем, соответственно, порядка 50% азота и 60% фосфора [13].

Антропогенный химический сток рек в моря составляет весьма существенную величину, сопоставимую с природным стоком, особенно в гумидной зоне с развитой гидрологической сетью и в безсточных морях (примером могут служить Балтийское и Каспийское моря). Оценка антропогенной составляющей химического стока в моря чрезвычайно важна для целей оценки состояния и функционирования экосистемы морей, прогнозирования – экологического, социального, экономического (в частности рыбной промышленности и пр.), а также с позиций охраны природы и здравоохранения.

Современное прогнозирование реальной угрозы воздействия техногенеза на экосистемы морей невозможно только на основе результатов изучения гидрохимической структуры моря, сопоставления содержания загрязняющих веществ (ЗВ) с ПДК и знания техногенной нагрузки на бассейн. Необходимо изучение сбалансированности функционирования экосистемы и прогноз нарушений баланса, в том числе за счет поступления химических веществ в моря антропогенного генезиса.

Задача количественной оценки поступления в водоемы с речным стоком химических соединений антропогенного генезиса, являющихся аналогами природных, чрезвычайно сложна, поскольку ее нельзя идентифицировать посредством химических анализов.

Оценка антропогенной составляющей биогенного стока рек до начала 80-х гг. производилась по методике, разработанной в Гидрохимическом институте Гидрометеослужбы

(куратора гидрохимических исследований). Расчеты антропогенной составляющей биогенного стока рек оценивали на основе сопоставления лет равной (близкой) водности, относящихся к периодам до («фоновый») и в расчетный – после начала интенсивной антропогенной нагрузки, оценивая разницу, как антропогенную «добавку». Но в силу различных природных и антропогенных процессов годы аналогичной водности речного стока не могут быть полностью адекватны химическому стоку. При значительном антропогенном воздействии корреляционная связь химического стока рек с водным стоком ослабевает вплоть до незначительной, что обуславливает и недостаточную адекватность оценки антропогенной составляющей стока рек.

Проведенные нами исследования [8; 10] многолетнего ряда биогенного и ионного стока р. Волги показали, что сильная корреляционная связь компонентов солевого состава с водным стоком свидетельствует в пользу его природного генезиса. По мере нарастания антропогенного воздействия эта связь ослабевает и соответственно возрастает сила связи с его концентрацией. Утрата природной (классической) связи стока элемента с водным стоком говорит о сильном антропогенном воздействии.

М.П. Максимовой разработаны и опубликованы принципиально новые, более адекватные методики расчета антропогенной составляющей компонентов химического стока рек – аналогов природных: биогенного [7; 8], ионного [9; 10], тяжелых металлов [14].

С начала 80-х гг. в Гидрохимическом институте антропогенная составляющая стока биогенных элементов рассчитывается [17; 18; 19; 20; 21; 22] параллельно двумя методами - вышеуказанным традиционным методом ГХИ и методом, разработанным М.П. Максимовой [7; 8]. В результате – принимались средние значения, если расхождения не превышали 30%, при превышении – данные выбраковывались. По устному сообщению М.П. Смирнова (2010 г.), параллелизм расчетов этими методами производится и для сопоставимости с данными расчетов прежних лет,

выполненных традиционным методом ГХИ. По методике М.П. Максимовой [8] рассчитана антропогенная составляющая стока фосфора в р. Урал [2] и др.

Разработанные автором настоящей статьи принципиально новые, более адекватные методики расчета антропогенной составляющей химического стока рек (ионного, биогенного, тяжелых металлов) [7; 8; 9; 10; 14] имеют общее теоретическое обоснование: принципом которого является выбор «реперных» компонентов, концентрация которых, в силу физико-химических и биохимических процессов, не подвержена изменениям в зависимости от антропогенной нагрузки. Такими реперными компонентами при расчетах антропогенной составляющей речного стока являются: при расчетах ионного состава – гидрокарбонатный ион, биогенных компонентов (соединений азота, фосфора) – кремний, для тяжелых металлов – свинец. На основе реперных компонентов рассчитывались фоновые эмпирические коэффициенты K_{ϕ} : отношение стока реперного элемента к стоку расчетного элемента в начальный (фоновый) период, относительно которого отсчитывают нарастание антропогенной составляющей рассматриваемого периода.

При отсутствии данных наблюдений по стоку вышеуказанных компонентов для фонового периода, предлагаемым методом можно рассчитать возрастание их антропогенной составляющей, исходя из данных предшествующего периода (за который имеются данные).

При этом расчеты общего стока химических компонентов (суммарного – природного и антропогенного) проводятся по общепринятой формуле [1]

$$G_{\Sigma}$$

где G_{Σ} – сток рассчитываемых компонентов за год; n – число наблюдений в году; Δt – промежуток времени между наблюдениями; C_i – концентрация за период Δt ; Q_i – средний расход воды за время Δt .

Для расчета антропогенной составляющей

речного стока рассматриваемых компонентов: ионного стока, биогенного стока и стока тяжелых металлов, автором статьи разработана универсальная формула:

$$G' = G_{\Sigma} - \frac{G_i}{K_{\phi}}$$

где G' – антропогенная составляющая стока рассчитываемого компонента (соответственно – ионного, биогенного или тяжелых металлов); G_{Σ} – суммарный сток этого компонента (включающий природную и антропогенную составляющие); G_i – сток реперного компонента за расчетный период (для расчета ионного стока – HCO_3 , биогенного стока – Si, стока тяжелых металлов – Pb); K_{ϕ} – эмпирический коэффициент, равный отношению стока реперного компонента (для ионного стока – HCO_3 , биогенного стока – Si, тяжелых металлов – Pb) к стоку расчетного компонента в фоновый период, в случае отсутствия фоновых материалов, производятся расчеты с любого начального периода, относительно которого отсчитывают нарастание антропогенной составляющей стока данного компонента.

Теоретическое обоснование установленных автором реперных компонентов для расчетов антропогенных составляющих – ионных, биогенных стоков рек и стока тяжелых металлов, приводится ниже.

Адекватность разработанной автором методики подтверждается экспериментальными и эмпирическими данными. Опробование разработанных методик проводилось автором для расчетов антропогенной составляющей химического стока р. Волги, для которой имеется многолетняя база данных, включающая «фоновый» период (1936–1951 гг.) – предшествующий периоду интенсивного антропогенного воздействия (для р. Волги – с начала 50-х гг.). Антропогенный биогенный сток р. Волги рассчитан нами в 1979 г. [8], ионный – в 1985 г. [10], тяжелых металлов – в 1993 г. [14]. Расчеты проводились как для отдельных лет, так и по пятилетним периодам.

Метод оценки антропогенной составляющей ионного стока рек

Основные природные компоненты солевого состава: ионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , практически все поступают в реки и за счет антропогенного воздействия. Основными поставщиками антропогенного ионного стока являются промышленность, сельское хозяйство, урбанизация. Техногенными геохимическими потоками интенсивно поставляются: хлориды, калий, натрий, в несколько меньшей степени – сульфаты и магний. Значительно поступление хлора и натрия – при эксплуатации нефтяных и газовых месторождений за счет подъема на поверхность высокоминерализованных пластовых вод и т. д.

Согласно расчетам Н.Ф. Глазовского [4], в период интенсивного техногенеза геохимическое давление (ТГД) на бассейны внутриматериковых морей (Черное, Азовское, Каспийское, Балтийское) достигало: по калию 0,53-1,17 млн. т., по сере – 0,8-13,6 млн. т/год. Для прочих элементов ионного стока оценки отсутствуют. Техногенные потоки вещества в итоге переводятся в природные. При прогнозировании необходимо знать, какая их часть иммобилизуется на водосборном бассейне, а какая – достигает конечного водоема (моря).

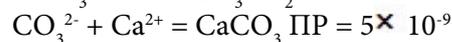
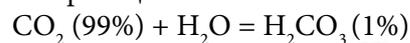
Автором настоящей статьи исследованы закономерности эффективности техногенного геохимического давления на разнотипные внутриматериковые моря [11].

Количество техногенного вещества, достигающего моря, имеет положительную связь с ТГД, миграционной активностью элемента, увлажненностью климата (и соответственно, с развитой гидрографической сетью), отрицательную – со степенью зарегулирования стока рек. И безвозвратного водозабора. По нашим расчетам [11], например, в бассейне Белого моря практически все сульфаты антропогенного генезиса достигают моря, не подвергаясь иммобилизации на территории водосборного бассейна, а в бассейне Каспия – лишь около 1/3. При сильно зарегулированном стоке р. Волги, Каспия достигает лишь

около 1/50 ТГД биогенных элементов.

Критерием оценки антропогенной составляющей компонентов ионного состава солевого стока (аналогов природных) может служить их соотношение, поскольку оно в сточных водах иное, чем в природных. При оценке антропогенной составляющей солевого стока в качестве репера использована концентрация гидрокарбонатных ионов: в речных водах определяющаяся прежде всего гидрокарбонатно-кальциевым равновесием.

Карбонатное равновесие в водах определяется реакциями:



Несмотря на некоторое поступление в реки гидрокарбонатных ионов за счет антропогенного фактора, их количество в воде фактически не возрастает из-за низкой растворимости карбоната кальция. При росте общей минерализации воды концентрация гидрокарбонатных ионов также мало меняется, в то время как концентрация ионов кальция несколько возрастает за счет уменьшения коэффициентов активности с ростом ионной силы раствора (в равновесии с твердой фазой карбонатов) [9; 10].

Отношения содержания гидрокарбонатных ионов к содержанию других компонентов солевого состава вод не связаны с колебаниями водного стока (коэффициенты корреляции незначимы), что позволяет абстрагироваться от колебаний водности.

Для расчета антропогенной составляющей рассматриваемого компонента ионного стока предлагается формула:

$$G' = G_{\Sigma} - \frac{G_i}{K_{\phi}}$$

где G' , G_{Σ} , $G_{\text{HCO}_3^-}$ – соответственно: антропогенная составляющая стока рассчитываемого компонента (ионов: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+); суммарный сток этого компонента (включающий природную и антропогенную

составляющие); сток реперного компонента – гидрокарбонатного иона; K_{ϕ} эмпирический коэффициент, равный отношению стока реперного элемента – гидрокарбонатного иона к стоку расчетного компонента (ионы: SO_4 , Cl, Ca, Mg, Na+K) в фоновый период, в случае отсутствия фоновых материалов производятся расчеты с любого начального периода, относительно которого отсчитывают нарастание антропогенной составляющей стока данного компонента.

Отработка методики производилась на примере волжского стока в Каспийское море, поскольку этот бассейн подвергается сильно-му техногенному геохимическому давлению, а также имеется длинный ряд наблюдений по ионному стоку р. Волги (1950–1975 гг.), включающий и фоновый период. Расчеты антропогенной составляющей ионного стока производились как по отдельным годам, так и по 5-летним периодам. Целесообразность осреднения по пятилеткам определяется более значимыми различиями, сравнительно с годичными.

Расчеты антропогенной составляющей солевого стока, основанные на вышеизложенных теоретических предпосылках, подтвердили их правомерность.

По результатам выполненного нами анализа длинного ряда наблюдений по ионному [9; 10] и биогенному [7] стокам р. Волги (1951–1975 гг.) в качестве фоновых можно использовать только материалы наблюдений 50-х гг., а период резкого увеличения антропогенного химического стока рек можно отнести к 60-м гг. В 70-е – 80-е гг. антропогенный химический сток рек относительно стабилизировался. Эти выводы хорошо согласуются с исследованиями химического стока рек Балтийского региона в том, что сток рек можно считать не нарушенным (естественным, фоновым) только до середины 50-х гг.

Исследования показали, что в результате антропогенного воздействия в солевом стоке р. Волги за 25-летний период (1951–1975 гг.) возросла антропогенная составляющая ионного стока, и в V периоде (1971–1975 гг.) достигла 13,5 млн. т/год (25% от суммарного

солевого стока). В том числе возрос антропогенный сток ионов: Cl на 68%, Na+K 50%, менее значительно SO_4 30% и Mg, 27%, Ca 19%, уровень содержания ионов HCO_3 не изменился [10].

По разработанной методике автором произведены расчеты антропогенной составляющей ионного стока по ряду крупных рек бассейнов Белого, Балтийского, Черного, Азовского, Каспийского морей, а также морей Северного Ледовитого океана, антропогенная составляющая солевого стока которых за расчетный период (1950–1975 гг.) составляла в среднем порядка 15-20%, варьируя для отдельных рек в пределах 7-23% [12]. В указанной работе приводятся данные по конкретным рекам, годам и 5-летним периодам.

Результаты наших расчетов антропогенной составляющей ионного стока рек одного порядка с осредненными данными Е.В. Посохова [15].

Метод оценки антропогенной составляющей биогенного стока рек

В период техногенеза остро встает проблема евтрофикации водоемов. Общее признание в качестве основных стимуляторов евтрофирования водоемов получили антропогенные поставки соединений азота и фосфора. Общеизвестно также, что содержание различных форм азота и фосфора в водотоках и водоемах возрастает в основном вследствие поступления промышленных, коммунальных и сельскохозяйственных стоков и др., так как в составе любых стоков содержатся азот и фосфор.

Поставка биогенных элементов реками, как правило, является основной приходной статьей баланса биогенных элементов (БЭ) в озерах и внутренних морях.

Количественное определение антропогенной составляющей биогенного стока рек и его многолетней динамики необходимо для оценки состояния и прогнозирования евтрофикации конечных водоемов (морей). Однако разделить эти вещества на появившиеся в результате деятельности человека и природ-

ные (в результате механической и химической эрозии и других природных процессов) существующими аналитическими методами невозможно. Между тем знание антропогенных источников техногенеза и количественная оценка их поступления в водотоки и водоемы открыли бы новые, более широкие возможности прогнозирования евтрофикации, нарушения водных экосистем.

Критерием оценки антропогенной составляющей компонентов биогенного состава (соединений азота и фосфора) речного стока – аналогов природных, может служить их соотношение с минеральным растворенным кремнием, поскольку концентрация кремния при возрастании антропогенных нагрузок биогенных соединений азота и фосфора не возрастает.

В отличие от азота и фосфора, кремний в водах всегда присутствует в одной валентной форме (+4), не участвует в окислительно-восстановительных процессах, является основным пороодообразующим элементом земной коры, а в ультрапресных водах может являться одним из макрокомпонентов состава, иногда определяя тип воды.

Антропогенная составляющая биогенного стока рек рассчитывается по формуле:

$$G' = G_{\Sigma} - \frac{G_{Si}}{K_{\phi}}$$

где G' , G_{Σ} , G_{Si} – соответственно: антропогенная составляющая рассчитываемого компонента биогенного стока (связанного азота или фосфора, или различных форм их соединений); суммарный сток этого компонента (включающий природную и антропогенную составляющие); сток реперного компонента – минерального растворенного кремния за расчетный период; K_{ϕ} – эмпирический коэффициент, равный отношению стока реперного элемента (кремния) к стоку рассчитываемого компонента в фоновый период, в случае отсутствия фоновых материалов производятся расчеты с любого начального периода, относительно которого отсчитывают нарастание антропогенной составляющей стока данного компонента.

По данной формуле, при наличии соответствующих данных, можно рассчитывать антропогенную составляющую в речном стоке как валового стока связанного азота, включающего: растворенные и взвешенные, минеральные и органические соединения азота, так и отдельные формы соединений азота – аммонийный, нитритный, нитратный.

Выше уже отмечалось, что по результатам выполненного нами анализа длинного ряда наблюдений по биогенному (1936–1975 гг.) [8] и ионному (1951–1975 гг.) [10] стокам р. Волги, в качестве фоновых можно использовать только материалы наблюдений 50-х гг. Анализ результатов расчета последующих лет как по отдельным годам, так и по 5-летним периодам позволил судить о нарастании антропогенной составляющей стока за счет возрастающего ТГД биогенных элементов на водосборном бассейне, так и с учетом последовательного пуска водохранилищ Волжского каскада, способствующих иммобилизации БЭ в водохранилищах. Согласно выполненным расчетам, за период интенсивного антропогенного воздействия (1967–1975 гг.) доля антропогенной составляющей в стоке р. Волги составила в среднем – по минеральным соединениям азота 55% и фосфора – 35% общего стока этих элементов, при колебаниях в отдельные годы этого периода соответственно в пределах: 38-66% азота и 10-46% фосфора.

Метод оценки антропогенной составляющей тяжелых металлов в речном стоке

Воздействие техногенеза на природные речные воды приводит не только к возрастанию в речных водах концентрации тяжелых металлов, но и к изменению их соотношения в речном стоке, сравнительно с природным (фоновым).

При оценке антропогенной составляющей содержания тяжелых металлов в речном стоке реперным элементом может являться свинец. Его концентрация в воде наименее подвержена изменчивости под влиянием техногенеза, поскольку, попадая в речную воду, он быстро

переходит из воды в донные осадки вследствие высокой сорбируемости, образования малорастворимых соединений [14], и его остаточная концентрация квазистабильна.

Так, показатели произведения растворимостей его соединений (- lg ПР) составляют: хлорида – 4,70, карбоната – 13, сульфида – 26,6, гидроксида – 20, сульфата – 7,8 [6]. Кроме того, необходимо принимать во внимание комплексообразование. Примером может служить расчет процентного соотношения комплексных соединений свинца для солоноватых вод состава (%-экв): SO_4 74; HCO_3 13; Cl 8; Ca 37; Mg 33; (Na +K) 20 при валовой концентрации свинца 5,8 мкг/л: PbSO_4 39,1; Pb^{2+} 38,7; $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ 12,3; PbHCO_3^+ 3,74; PbOH^+ 3,4; PbCl^+ 1,9 [7].

Из приведенных примеров следует, что адекватное отражение реальных форм нахождения элементов в воде составляет достаточно сложную задачу, решать которую рационально с использованием специальных программ на ЭВМ.

Наглядно соотношение различных форм нахождения свинца в растворах может быть представлено на диаграммах в координатах Eh – pH [3]. Для соответствующих условий дельты Волги (pH – 8-9, Eh 0,4) основными твердыми фазами будут PbCO_3 и $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, и лишь при отрицательных значениях Eh появится PbS.

В экспериментальных исследованиях [16] показано, что антропогенная составляющая концентрации свинца может быть практически иммобилизована в донных осадках за счет замещения свинцом кальция в гипсе, что, как показано выше, позволяет использовать свинец как реперный элемент.

Расчеты антропогенной составляющей речного стока тяжелых металлов выполняются по формуле:

$$G' = G_{\Sigma} - \frac{G_{\text{pb}}}{K_{\phi}}$$

где G' , G_{Σ} , G_{pb} – соответственно: антропогенная составляющая стока рассчитываемого компонента тяжелых металлов; G_{Σ} – суммар-

ный сток этого компонента (включающий природную и антропогенную составляющие); G_{pb} – сток реперного элемента – свинца за расчетный период; K_{ϕ} – эмпирический коэффициент, равный отношению стока реперного элемента (свинца) к стоку рассчитываемого элемента в фоновый период, в случае отсутствия фоновых материалов производятся расчеты с любого начального периода, относительно которого отсчитывают нарастание антропогенной составляющей стока данного компонента.

Методика расчета антропогенной составляющей стока тяжелых металлов разработана М.П. Максимовой, а также и расчеты антропогенной составляющей стока р. Волги. Для расчетов антропогенного стока тяжелых металлов использовались материалы систематических наблюдений ВНИРО (выполненных С.С. Соколовой) за период наблюдений 1975–1985 гг. Расчеты производились как за отдельные годы, так и по двум периодам: I – 1976-1980 гг. и II – 1981-1985 гг.) [14]. Материалов по тяжелым металлам стока р. Волги для фонового периода не имеется.

Анализ динамики концентраций и стока тяжелых металлов в 1975–1985, и подразделение его на два 5-летних периода, близких по водному стоку, показали для обоих периодов (I и II): относительную стабильность средне-периодных концентраций никеля, незначительное снижение концентраций железа, но существенный рост концентрации меди, соответственно, и их стока.

Вполне вероятно, что фоновым, природным периодом содержания в воде и стока тяжелых металлов, по аналогии с ионным и биогенным стоками, можно считать 50-е гг., а период резкого увеличения антропогенной составляющей стока тяжелых металлов отнести к 60-м гг. По этой же аналогии, вероятно, что и 70-е – 80-е гг. по содержанию и стоку тяжелых металлов относительно стабилизировались, что подтверждает и имеющийся ряд наблюдений за период 1975–1985 гг.

Конкретные материалы по стоку и концентрации тяжелых металлов за период 1975–1985 гг. представлены в статье [14].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Методы расчета ионного стока // *Гидрохимические материалы*. – 1963. – Т. 35. – С. 135-148.
2. Большаков А.А. Антропогенная составляющая стока фосфора в водах р. Урал // *Водные ресурсы*. – 1985. – № 5. – С. 167-168.
3. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
4. Глазовский Н.Ф. Техногенная миграция азота, фосфора, калия и серы на территории СССР // *Вестн. МГУ. Сер. Геогр.* – 1976. – № 4. – С. 32-43.
5. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. – М.: Наука, 2004. – 676 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 447 с.
7. Максимова М.П. Методика расчета антропогенной составляющей биогенного стока рек // *Вопросы методологии гидрохимических исследований в условиях антропогенного влияния*. Ч. I. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 32-33.
8. Максимова М.П. Критерии антропогенного евтрофирования речного стока и расчет антропогенной составляющей биогенного стока рек // *Водные ресурсы*. – 1979. – № 1. – С. 35-40.
9. Максимова М.П. Критерии диагностирования изменений ионного состава речных вод под влиянием антропогенного воздействия // *Тез. докл. 2-го международного симпозиума по геохимии природных вод*. – Ростов/н/Д, 1982. – С. 144-145.
10. Максимова М.П. Критерии оценки антропогенных изменений и расчет антропогенной составляющей ионного стока рек // *Водные ресурсы*. – 1985. – № 3. – С. 71-75.
11. Максимова М.П. Воздействие техногенного геохимического давления на внутриматериковые моря // *Водные ресурсы*. – 1986. – № 5. – С. 159-154.
12. Максимова М.П. Антропогенные изменения ионного состава крупных рек Советского Союза // *Водные ресурсы*. – 1991. – № 5. – С. 65-69.
13. Максимова М.П. Сравнительная гидрохимия морей // *Новые идеи в океанологии*. Т. 1. Физика. Химия. Биология. – М.: Наука, 2004. – С. 168-189.
14. Максимова М.П., Соколова С.А. Критерии оценки антропогенной составляющей тяжелых металлов в речном стоке // *Водные ресурсы*. – 1993. – Т. 20. – № 2. – С. 270-272.
15. Посохов Е.В. Химическая эволюция гидросферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 286 с.
16. Савенко В.С., Савенко А.В. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов. – М.: ГЕОС, 2009. – 302 с.
17. Смирнов М.П. Оценка общего и антропогенного стока растворенных органических веществ рек СССР в моря // *Гидрохим. Материалы*. – 1994. – Т. 113. – С. 86-113.
18. Смирнов М.П. Оценка общего и техногенного речного стока органического вещества с территории СССР // *Водные ресурсы*. – 2009. – Т. 36. – № 6. – С. 683-693.
19. Смирнов М.П., Тарасов М.Н., Крючков И.А., Мельникова В.А., Лаки Г.И. Антропогенная составляющая стока биогенных элементов с территории СССР в моря // *Гидрохимические материалы*. – 1991. – Т. 110. – С. 17-37.
20. Тарасов М.И., Смирнов М.П., Мальцева А.В., Зайцев Л.А. Оценка выноса органических веществ и биогенных элементов с речным стоком СССР // *Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах*. Тез. докл. 4-го Всесоюз. симпозиума. – Петрозаводск, 1983. – С. 94-95.
21. Тарасов М.И., Смирнов М.П. Вынос органического вещества и биогенных элементов реками в моря с территории СССР // *Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии*. – Л., 1987. – С. 152-159.
22. Тарасов М.И., Смирнов М.П. Речной сток органического вещества и биогенных элементов в моря с территории СССР // *Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии*. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – С. 152-159.