

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ОТРАБОТАВШИХ ВЫБРОСОВ АВТОМОБИЛЬНОГО ТРАНСПОРТА НА ПРИДОРОЖНУЮ ЗОНУ УЛИЦ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА

Статья посвящена проблеме загрязнения атмосферных осадков примесями от автотранспортного комплекса. Определена степень химического загрязнения примесями осадков в виде снега и дождя на улицах г. Оренбурга. Дана оценка экологического состояния придорожных зон.

Среди антропогенных источников загрязнения автотранспорт занимает в городах России второе место после промышленности, поскольку поставляет в природную среду огромные массы пыли, сажи, отработанных газов, масел, тяжелых металлов и сотен других веществ, значительная часть которых относится к токсикантам. Особенно остро негативное воздействие автомобильного транспорта проявляется в крупных городах. Вклад транспорта от суммарного выброса загрязняющих веществ в атмосферу в городе Оренбурге составляет 63,2% [1].

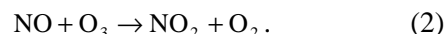
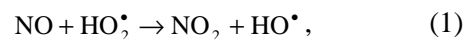
Однако автомобиль выбрасывает в воздух смеси веществ – загрязнителей не только при сжигании топлива двигателем внутреннего сгорания, но и в результате взаимодействия автомобиля с поверхностью автодороги. Поэтому необходимо рассматривать систему «автомобиль – дорога», которая и будет определять качество придорожных территорий на улицах промышленного города [2].

На улицах города наблюдается самопроизвольное вымывание примесей из атмосферы осадками. Доля вымываемых примесей в пределах улицы может достигать 70-90% [3], что позволяет считать эти процессы определяющими при формировании нагрузки на придорожную зону. Для более полного описания системы «улица промышленного города» дополнительно необходимо рассмотреть все объекты, входящие в нее:

- источники загрязнения, их мощность и выделяемые ими реперные примеси;
- выпадающие атмосферные осадки, их интенсивность, продолжительность и вероятность;
- количественные связи между концентрацией примесей в атмосфере, в осадках, в почве и растениях придорожной зоны.

Теперь рассмотрим процессы, связанные с вымыванием примесей из атмосферы улицы. Загрязняющие вещества, попадая в атмосферу города, могут претерпевать разнообразные изменения вплоть до момента их осаждения или вымывания. Известно, оксид азота (II) в присутствии кислорода окисляется до оксида азота (IV) [4]. Другой возможный путь окисления оксида азота связан либо

с взаимодействием с гидропероксидом – радикалом либо с озоном по схемам (1), (2):

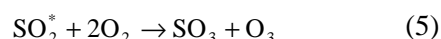
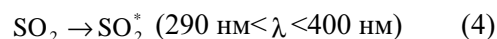


Важной частью атмосферного цикла соединений азота является образование азотной кислоты. Примерно 44% азотной кислоты в атмосфере образуется в результате взаимодействия оксида азота (IV) с гидроксильным радикалом по схеме

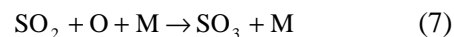


Около 24% азотной кислоты появляется в атмосфере в результате взаимодействия оксидов азота с водой. Причем основное количество азотной кислоты выводится из воздуха с атмосферными осадками в виде растворов и солей.

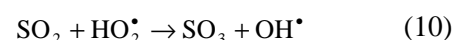
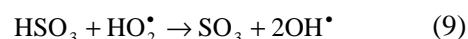
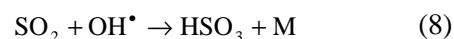
Оксид серы (IV) также окисляется в атмосфере города. Долгие годы основной механизм процесса связывали с образованием оксида серы (IV) в возбужденном состоянии, который реагирует с молекулярным кислородом, образуя  $\text{SO}_3$  по схемам:



Однако рассмотренный механизм является возможным, но никак не основным [4]. Процесс окисления может протекать по реакции третьего порядка



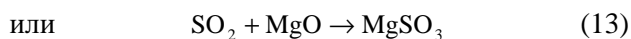
Реакция окисления  $\text{SO}_2$  атомарным кислородом не играет существенной роли для процессов трансформации соединений серы. Ведущую роль в этих процессах играют свободные радикалы



Оксид серы (VI) легко взаимодействует с частицами атмосферной влаги и образует растворы серной кислоты:



Реагируя с ионами металлов, присутствующими в частицах атмосферной влаги, серная кислота частично переходит в соответствующие сульфаты. В основном это сульфаты аммония, натрия, кальция. Образование сульфатов происходит и в процессе окисления на поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе. В этом случае стадии окисления предшествует адсорбция, часто сопровождающаяся химической реакцией:



В дальнейшем, при взаимодействии с молекулярным кислородом, сульфиты переходят в сульфаты.

Третий путь окисления  $\text{SO}_2$  связан с предварительной адсорбцией  $\text{SO}_2$  частицами атмосферной влаги. В дождливую погоду и при высокой влажности атмосферы окислению основного количества  $\text{SO}_2$  предшествует стадия растворения и гидролиза в частицах атмосферной влаги. В образующихся при этом растворах устанавливается динамическое равновесие между растворенным в воде  $\text{SO}_2$  и ионами  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , соотношение между которыми определяется значением pH. При pH меньше 3,5 в воде отсутствуют  $\text{HSO}_3^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ , которые легко окисляются до сульфат-ионов [4].

В атмосфере г. Оренбурга может присутствовать также сероводород, который в газовой фазе плохо реагирует с молекулярным кислородом и озоном и не подвергается фотолизу, но легко окисляется атомарным кислородом



Поэтому в атмосферных осадках могут находиться и гидросульфид-ионы.

Кислотность атмосферных осадков определяется наличием свободных ионов водорода  $\text{H}^+$ . Связь концентрации водородных ионов с концентрациями других анионов в осадках выражается в виде

$$[\text{H}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] - 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{k}^+] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Na}^+] - [\text{NH}_4^+] + 2,5 \cdot 10^{-6} \quad (15)$$

Остаточный член в этом выражении  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л соответствует концентрации водородных ионов в равновесном водном растворе при содержании оксида углерода (IV) в атмосфере, равном  $330 \text{млн}^{-1}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$ . Это значение концентрации водородных ионов приписывается незагрязненному атмосферному осадку.

Таким образом, газообразные примеси в атмосфере города Оренбурга могут подвергаться химическим превращениям с дальнейшим «сухим» выпадением или вымыванием осадками. Эффектив-

ность удаления примесей из приземного слоя атмосферы будет зависеть от метеорологических условий, в частности, от температуры среды, влияющей на агрегатное состояние осадков. Поэтому наши исследования проводились в различное время года.

По критериям оценки степени химического загрязнения объектов окружающей среды проведена классификация экологического неблагополучия территорий. [5] (таблица 1).

О степени загрязнения атмосферных осадков лучше судить по ряду интегральных показателей. Одним из них является коэффициент концентрации примесей, который определяется по формуле

$$K = \frac{C_i}{C_i(\text{фон})}, \quad (16)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -ой примеси в атмосферных осадках,  $C_i(\text{фон})$  – фоновое содержание  $i$ -ой примеси.

В качестве объекта исследования нами были выбраны природные среды 20 улиц, расположенных в разных районах города Оренбурга, различающихся по техническим категориям, структуре и интенсивности проходящих по ним транспортных потоков. Пробы осадков отбирались на расстоянии от 5 до 25 м от кромки выбранного участка автодороги. Для отбора снега использовали пробоотборник, позволяющий брать срез снежного покрова. Отбор проб осадков в виде дождя производился в емкости непосредственно в момент их выпадения. Для получения сравнительных данных о степени загрязнения атмосферных осадков в городе и за его пределами, были отобраны контрольные пробы в экологически чистой зоне на расстоянии 200 км от города Оренбурга (Ташлинский район, село Болдырево).

Первый этап исследований нами был проведен в зимний период года. Отбор проб снега сделали в феврале (период максимальных снеговых запасов), что позволило получить представительные данные о загрязнении снежного покрова за время снегостава.

Так как в состав основных токсичных газообразных веществ в отработанных газах автомобилей входят оксиды азота, оксид углерода и соединения серы, то с учетом их возможных химичес-

Таблица 1. Критерии оценки степени химического загрязнения объектов окружающей среды.

Показатели	Параметры		
	Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительная ситуация
Реакция среды, pH	5,0-5,6	5,7-6,5	>7,0

ких превращений предполагалось образование кислотообразующих ионов и, как следствие, закисление снежного покрова. Поэтому в талой воде нами определялось содержание нитрат-, гидрокарбонат-, сульфат-, сульфит-, гидросульфид-ионов и рН среды (таблица 2).

Исследования показали, что в талой воде наиболее высокой и равной 35,1-82,4 мг/л является концентрация гидрокарбонат-ионов. На порядок ниже концентрация гидросульфид- и сульфит-ионов (1,7-6,0 мг/л). На два порядка ниже концентрация сульфатов (0,2-1,0 мг/л). Причем, наибольшее содержание исследуемых нами анионов наблюдается в пробах талой воды, отобранных на магистральных улицах общегородского значения (ул. Терешковой, пр. Победы, пр. Гагарина).

Распространение загрязняющих веществ в воздухе придорожной территории происходит неравномерно, что отражается на содержании примесей в осадках. Наибольшее загрязнение снежного покрова газообразными примесями, которые трансформируются в кислотообразующие ионы, наблюдается на расстоянии до 15 м от кромки автодороги. Это характерно для магистральных улиц общегородского (пр. Победы, пр. Гагарина, ул. Терешковой, ул. Чкалова), районного (ул. Шевченко, ул. Салмышская) и местного (ул. Юных Ленинцев) значений. Так, в пробах талой воды, отобранных на ул. Терешковой, при удалении до 10 м от дороги, концентрация нитрат-ионов сначала увеличивается до 1,5 мг/л, а затем снижается в 2,5 раза. На ул. Шевченко максимальное содержание нитратов отмечается на расстоянии 15 м от дорожного полотна и соответствует 1,2 мг/л, но при удалении до 25 м уменьшается в 6 раз. Аналогичная закономерность прослеживается по гидросульфид- и сульфит-ионам. Причем наибольшее содержание данных анионов отмечается в талой воде на расстоя-

нии 10-15 м от полотна дороги улиц общегородского и районного значений и составляет 4,6-6,0 мг/л, а на улицах местного значения в 2-3 раза меньше. Концентрация этих компонентов для исследованных нами улиц с увеличением расстояния снижается в среднем в 1,3 раза.

Суммарное содержание кислотообразующих ионов на расстоянии 10-15 м от полотна дороги также возрастает. Следовательно, в придорожной зоне можно ожидать закисление атмосферных осадков. Результаты измерения рН в пробах талой воды это подтвердили: рН среды изменяется от 5,4 до 6,4 (таблица 3).

Второй этап исследований был проведен в весенне-летний периоды года, когда вымывание загрязняющих веществ из атмосферы осуществляется осадками в виде дождя. Поэтому анализировались пробы дождевой воды, отобранные в придорожной зоне на различном расстоянии от автодороги.

Экспериментально установлено, что в дождевой воде, также как и в талой, преобладает содержание гидрокарбонат-ионов. Их концентрация колеблется в пределах от 41,2 до 110,4 мг/л. В 10 раз меньше концентрация гидросульфид- и сульфит-ионов (5,0-9,6 мг/л), и более чем в 100 раз меньше концентрация нитрат-ионов (0,4-2,0 мг/л). Это связано с различным содержанием примесей в отработанных газах: оксид углерода и оксиды азота составляют по массе соответственно 2,6% и 0,3%. Максимальные концентрации анионов (более 100 мг/л) наблюдались в пробах дождевой воды, отобранных на магистральных улицах общегородского и районного значений с удалением от дороги на расстоянии до 15 м. На большинстве контролируемых нами улиц содержание нитратов в дождевой воде при удалении от автодороги до 10-15 м увеличивается и достигает своего максимума, равного 0,9-2,0 мг/л, а затем оно снижается в 1,5-4 раза.

Таблица 2. Значения концентраций анионов в пробах талой воды, отобранных на различном расстоянии от дороги

Улицы города	Назначение магистральных улиц	Интенсивность движения	Содержание нитрат-ионов, мг/л				Содержание сульфат-ионов, мг/л				Содержание взвешенных частиц, мг/л				Содержание гидросульфид-, сульфит-ионов, мг/л				Содержание гидрокарбонат-ионов, мг/л				
			5	10	15	25	5	10	15	25	5	10	15	25	5	10	15	25	5	10	15	25	
Контроль			0,15				0,012				6,7				1,09				29,5				
Володарского	Общегородские	1100±200	0,3	0,5	0,4	0,3	0,22	0,22	0,25	0,22	62	55,1	38,8	17,0	4,6	3,8	4,6	4,2	82,4	68,6	68,6	54,9	
Гагарина		920±250	0,5	0,3	0,8	0,7	0,8	0,85	0,83	0,83	131,1	60,3	33,3	16,3	4,2	4,2	4,2	4,5	52,1	50,8	55,8	51,0	
Победы (р-н «Альфа Банка»)		1200±700	0,4	0,4	0,8	0,7	0,64	0,7	0,78	0,72	526,0	19,3	11,6	9,2	4,2	5,0	4,8	4,2	43,5	86,1	62,4	53,9	
Победы (р-н 3-да «Инвертор»)			0,3	0,6	0,9	0,8	0,83	0,89	0,98	0,84	98,1	69,5	51,1	27,0	3,8	3,1	3,1	3,1	36,1	34,6	59,8	35,1	
Терешковой (пост 1)		624±200	0,5	0,5	1,2	1,0	0,29	0,2	0,33	0,3	410,9	58,1	56,3	33,2	4,2	4,5	3,8	3,5	72,8	68,6	41,2	68,6	
Терешковой (пост 2)			0,8	1,5	0,9	0,6	0,74	0,7	0,69	0,77	130,9	60,2	43,4	33,7	3,5	3,8	5,0	4,5	79,1	82,4	68,6	62,4	
Терешковой (пост 3)			0,4	0,7	0,9	0,7	0,34	0,47	0,85	0,65	50,4	38,0	33,7	27,0	5,1	5,3	4,2	4,0	48,6	68,6	54,9	43,1	
Чкалова		1036±200	0,9	1,0	0,8	0,4	0,32	0,29	0,34	0,30	81,7	28,9	21,7	21,8	3,8	4,5	5,6	4,5	69,8	77,3	54,9	54,9	
Салмышская		Районные	200±100	0,3	0,7	0,6	0,2	0,35	0,38	0,29	0,25	200,8	73,0	55,5	51,9	4,0	4,2	4,1	4,0	79,8	82,4	68,6	62,4
Шевченко			1050±300	1,0	0,4	1,2	0,2	0,89	0,70	0,69	0,65	1036	49,4	47,2	28,1	4,5	6,0	5,9	5,3	75,6	70,3	79,4	72,1
Юных Ленинцев	Местные	25±20	0,4	0,6	0,3	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	18,1	12,7	9,4	7,4	1,7	2,1	2,0	1,9	67,4	68,6	68,6	54,9	

Аналогичные зависимости наблюдаются для гидрокарбонат-, гидросульфид- и сульфит-ионов.

С целью выявления вероятности формирования кислотных дождей в атмосферном воздухе улиц города Оренбурга, в пробах дождевой воды нами определена суммарная концентрация кислотообразующих ионов. Установлено, что наибольшее содержание анионов (111-118 мг/л) характерно для дождевой воды, отобранной на магистральных улицах общегородского значения (таблица 3).

Следовательно, вероятность формирования кислотных дождей в атмосфере этих улиц возрастает по сравнению с улицами местного значения. Этот вывод подтверждается значениями pH осадков (таблица 4).

Таким образом, зона повышенного загрязнения улиц газообразными веществами, как в зимний, так и в весенне-летний период года охватывает придорожную территорию, находящуюся на расстоянии 10-25 м от кромки дорожного полотна.

Поскольку осадками из атмосферы вымываются не только газообразные загрязняющие вещества, но и твердые частицы, то нами в осадках было определено содержание взвешенных частиц, а также изучена специфика их рассеивания в придорожной зоне.

Экспериментально установлено, что максимальные концентрации взвешенных частиц в пробах талой и дождевой воды, равные 165-526 мг/л, наблюдаются на расстоянии 5-10 м от кромки полотна автодороги (таблица 2). По мере удаления от дорожного полотна содержание взвешенных частиц снижается в 10-50 раз. Причем данные закономерности распространения примесей прослеживаются для всех категорий улиц. На магистральных улицах общегородского значения содержание взвешенных частиц в талой и дождевой воде составляет соответственно 189 и 526 мг/л, а при удалении на расстояние 25 м их концентрация снижается в 1,5-2,0 раз. На магистральных улицах районного значения (ул. Шевченко) содержание взвешенных частиц при удалении от дороги на расстояние до 25 м может изменяться до 6 раз (с 103,6 мг/л до 28,1 мг/л при отрицательных температурах и с 483 до 71,8 мг/л при положительных температурах среды). На магистральной улице местного значения (ул. Юных Ленинцев) наблюдаются аналогичные зависимости. Причем содержание взвешенных частиц в осадках в 2-25 раз ниже, чем в осадках, отобранных на улицах общегородского и районного значений соответственно.

Вымывание загрязняющих веществ происходит интенсивнее при положительных температурах окружающей среды и зависит от условий формирования осадков в облаке, а также последующей

трансформации поллютантов при выпадении на земную поверхность. Захват загрязняющих веществ на всех этапах формирования осадков может осуществляться каплями воды и ледяными кристаллами.

В зимнее время года захват поллютантов поверхностью ледяных кристаллов в атмосфере придорожной зоны происходит по законам физической адсорбции. Химическая адсорбция (хемосорбция) имеет место, когда молекулы адсорбируемых веществ вступают в химическое взаимодействие с поверхностью адсорбента с образованием поверхностных химических соединений, но без образования новой объемной фазы. При низких температурах скорость хемосорбции бывает так мала, что остается практически незаметной. Поэтому наиболее вероятно, что процесс хемосорбции будет протекать при захвате загрязняющих веществ каплями дождя в весенне-летнее время. За счет этого, вымывание загрязняющих веществ дождем происходит более эффективно, чем снегом. То есть значительным фактором самоочищения атмосферы осадками от примесей, является температура окружающей среды, определяющая действие адсорбционного или абсорбционного механизмов вымывания примесей из атмосферы придорожного пространства. Поэто-

Таблица 3. Влияние проезжей части на суммарную концентрацию анионов в пробах талой воды, отобранных на различном расстоянии от автодороги.

Названия улиц	Значения суммарных концентраций анионов, мг/л (числитель) и pH (знаменатель)			
	5 м	10 м	15 м	25 м
Контроль	36,6 7,7			
Пр. Победы (МОЗ)	48,2 7,3	91,6 5,8	68,1 6,0	58,9 6,2
Ул. Терешковой (МОЗ)	83,5 5,5	87,8 5,4	74,6 5,7	67,6 6,6
Ул. Салмышская (МРЗ)	84,1 6,4	87,3 6,3	73,3 6,6	66,6 7,0
Ул. Юных Ленинцев (УМЗ)	69,5 7,4	70,3 6,6	71,9 5,9	57,3 7,1

Таблица 4. Суммарные концентрации анионов в пробах дождевой воды.

Названия улиц	Значения суммарных концентраций анионов, мг/л (числитель) и pH (знаменатель)			
	5 м	10 м	15 м	25 м
Контроль	49,6 7,6			
Пр. Победы (МОЗ)	60,1 7,0	101,2 6,9	72,8 7,0	60,6 7,1
Ул. Терешковой (МОЗ)	104,1 6,4	118,0 5,8	90,3 6,7	102,1 6,6
Ул. Салмышская (МРЗ)	105,9 6,9	106,3 6,6	108,3 7,2	102,2 7,4
Ул. Юных Ленинцев (УМЗ)	69,6 6,9	74,2 6,7	66,7 7,2	56,7 7,4

му концентрации загрязняющих веществ в талой воде ниже, чем в дождевой.

Таким образом, полученные данные о содержании поллютантов в атмосферных осадках свидетельствуют о значительном загрязнении атмосферы придорожных зон пылегазовыми примесями.

Так, исследования рН талой воды показали, что 75% территорий придорожных зон магистральных улиц общегородского значения относятся к территориям с чрезвычайной экологической ситуацией (рН=5,7-6,5), остальные 25% – к территориям экологического бедствия (рН=5,4-5,6). Территорию улиц общегородского и районного значений по показателю рН талой воды в ряде случаев также можно отнести к территориям с чрезвычайной экологической ситуацией. Анализ значений рН дождевой воды дал близкую картину: 75% территорий улиц общегородского значения были отнесены к территориям с чрезвычайной экологической ситуацией. Однако 25% территорий улиц общегородского значения, также как и все улицы районного и местного значений, были охарактеризованы как территории с относительно удовлетворительной экологической ситуацией (рН > 7).

Анализ полученных данных показывает, что атмосферные осадки на улицах города Оренбурга сильно загрязнены нитрат-ионами, о чем свидетельствуют высокие (до 10 раз) значения коэффициента концентрации.

Так, наибольшие значения коэффициента концентрации нитрат-ионов ( $K_{NO_3^-}$ ), равные 6,7-10 наблюдаются в осадках, отобранных в придорожной зоне магистральных улиц общегородского значения. Исключение составляют пр. Победы и пр. Гагарина, где приоритетной примесью являются сульфат-ионы. На ул. Юных Ленинцев, относящейся к магистральным улицам местного значения, коэффициент концентрации изменяется в пределах 2,0-4,0 (в талой воде) и 1,5-5,4 (в дождевой воде), что соответствует двух – четырех кратному снижению нагрузки на среду этих улиц.

Высока степень загрязнения осадков гидро-сульфид- и сульфит-ионами: их коэффициенты концентраций изменяются в интервале от 4,0 до 8,1

причем их наибольшие значения наблюдаются на магистральных улицах общегородского и районного значений.

Несмотря на значительное содержание гидрокарбонат-ионов в осадках, их коэффициенты концентрации невысоки и изменяются от 1,6 до 2,8.

Степень загрязнения атмосферных осадков твердыми частицами определяется особенностями их рассеивания в приземном слое атмосферы придорожных зон. Анализ коэффициентов концентрации взвешенных частиц в талой и дождевой воде позволил выявить следующие закономерности их рассеивания:

– максимальные значения коэффициента концентрации в талой воде наблюдаются на расстоянии 5 м от дороги и составляют 9,0-78,7 для улиц общегородского значения, 30-155 – для улиц районного и 1,1-2,7 – для улиц местного значения. Это, очевидно, связано с обработкой автодорог противогололедной песчано-глинистой смесью, в результате чего снежный покров у обочины загрязняется в большей степени. По мере удаления от полотна дороги степень загрязнения снижается в 3-56 раз;

– максимальные значения коэффициента концентрации в дождевой воде наблюдаются на расстоянии 10-15 м от автодороги и для улиц общегородского, районного и местного значений составляют 15,0-52,0; 8,6-68,0 и 1,4-2,8 соответственно. Как правило, оседание пылинок в придорожной полосе происходит не в спокойном, а в движущемся воздухе. В этих условиях мелкие фракции пыли разносятся на значительные расстояния пылевоздушными потоками. Поэтому запыленность воздуха может быть значительной не только у источника пылевыделения, но и на удалении от него.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показал, что степень загрязнения осадков примесями от автотранспортного комплекса высока, она в 3-10 раз превышает фоновые показатели. То есть должно происходить значительное загрязнение почв придорожной территории. Выпадение кислотных дождей приводит к закислению почв, в результате чего снижается продуктивность придорожных фитоценозов и наблюдается их деградация.

#### Список использованной литературы:

1. Цыбура А.А., Боев В.М. и др. Комплексная оценка качества атмосферы промышленных городов Оренбургской области. – Оренбург, Издательство ОГУ, 1999. – 168 с.
2. Цыбура А.А., Куксанов В.Ф. и др. Транспортно – дорожный комплекс и его влияние на экологическую обстановку города Оренбурга. – Оренбург: ИПК ОГУ, 2002. – 164 с.
3. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 182 с.
4. Кузнецов В.А., Тарасова Н.П. Химия атмосферы. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987. – 64 с.
5. Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье и природопользование в России. – М.: Финансы и статистика, 1995. – 567 с.
6. Резников А.А., Мулиновская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Государственное научно – техническое издательство литературы по геологии и охране недр, 1963. – 404 с.