

## МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 556.314 (470.331)

### **СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ОЗЕР ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ**

**И.П. Данилов**

Тверской государственный университет, Тверь

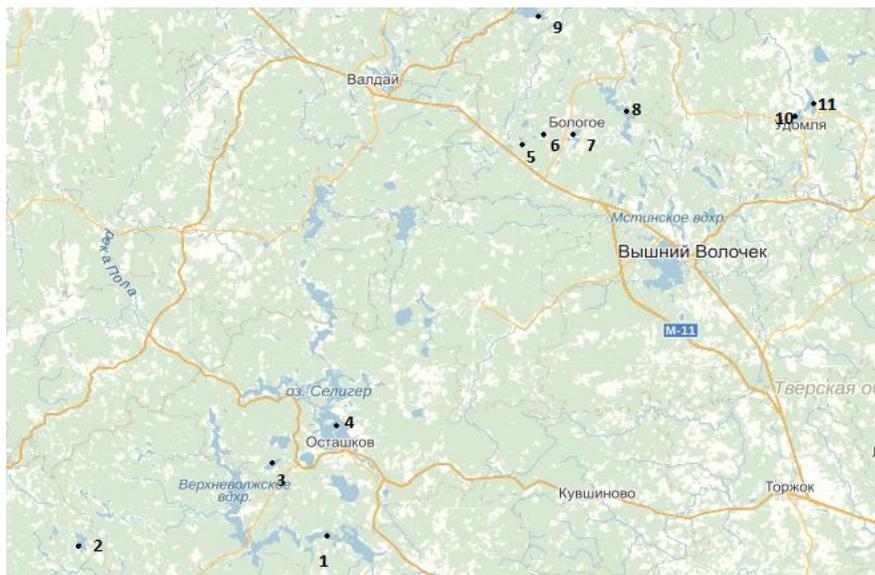
Проведены исследования проб воды, взятых с 11 озер, расположенных в 4 районах Тверской области. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой выявлены концентрации химических веществ в пробах. Ни в одном из водоемов превышения ПДК по исследованным элементам не обнаружено. Некоторое повышение их концентрации в водоемах Бологовского района связано с антропогенно-индуцированными и природными процессами.

***Ключевые слова:** озера, ПДК, концентрация химических элементов, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, загрязнение, антропогенная нагрузка.*

**Введение.** Неотъемлемой частью ландшафтов и природной среды Тверской обл. являются озера. Они представляют собой своеобразные природные комплексы со своими гидрологическими, геоморфологическими, микроклиматическими, биотическими особенностями. Значительных по размеру озер (пл. св. 2 кв. км) в области свыше 60. Общее число озер достигает 1760. Их общая площадь превышает 1000 кв. км (1,2% всей территории области). Большие озера области возникли в результате деятельности ледников и талых вод. Крупные озера (Селигер, Кафтино) – тектонического происхождения: их котловины образовались в результате прогибов участков земной коры, обработанных ледником. Отдельные карстовые озера (как правило, небольшие) возникли на месте провалов и пустот в известняках. Многие озера образовались в поймах рек.

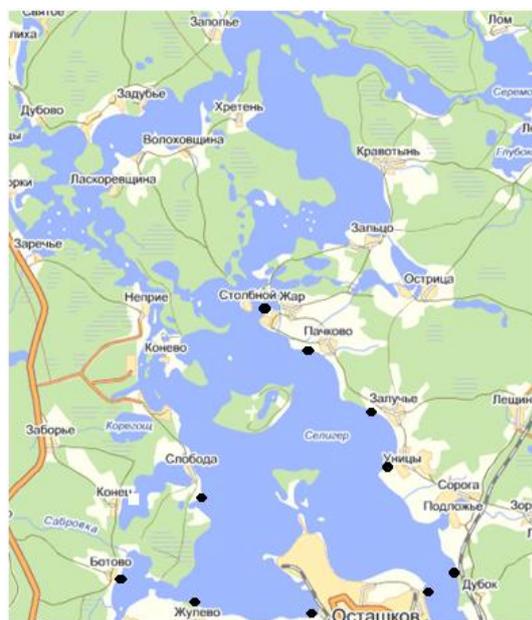
В последние десятилетия антропогенное влияние на водоемы Тверской обл. усилилось. Настоящее исследование, направленное на определение содержания ряда химических элементов в природных водах озер Тверской области, призвано внести вклад в оценку степени и вектора это влияния.

**Методика.** Исследования проводились на 11 озерах, расположенных в 4 районах Тверской области: оз. Бросно (Андреапольский р-н), оз. Бологое, Великое, Долгое, Кафтино, Пирос (Бологовский р-н), оз. Волго, Глубокое, Селигер (Осташковский р-н), оз. Песьво, Удомля (Удомельский р-н) (рис. 1).



Р и с . 1 . Карта отбора проб в исследуемых озерах Тверской области:  
1 – оз. Волго, 2 – оз. Бросно, 3 – оз. Глубокое, 4 - оз. Селигер,  
5 – оз. Долгое, 6 – оз. Великое, 7 – оз. Бологое, 8 – оз. Кафтино,  
9 – оз. Пирос, 10 – оз. Песьво, 11 – оз. Удомля

Указанные озера различались по степени антропогенной нагрузки: (1) с высокой (оз. Бологое, Глубокое, Селигер, Песьво, Удомля), (2) средней (оз. Бросно, Кафтино, Пирос, Волго) и (3) слабой (оз. Великое, Долгое).



Р и с . 2 . Карта отбора проб на оз. Селигер:  
темными точками показаны места отбора

Для анализа отбиралось 10 проб с каждого исследуемого озера (рис. 2). При отборе определялись температура воды и окружающего воздуха, а так же некоторые органолептические показатели (цветность, запах). Пробы отбирались в течение вегетационного сезона 2012 г.

При проведении атомно-эмиссионного анализа важнейшим этапом являлся процесс подготовки. Отбор проб озерной воды поверхностного слоя осуществлялся в соответствии с ГОСТ Р 51592 и ГОСТ 17.1.5.05. Пробы воды отбирались в емкости из полимерного материала объемом 0,5 л с узким горлышком и плотно закручивающимися крышками. Проводилась консервация исследуемых проб раствором (1:1) азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) из расчета 2 мл раствора на 100 мл пробы. Консервация необходима для предотвращения осаждения и сорбции растворенных соединений в пробах воды и развития микрофлоры (Batley, 1990). Во избежание сорбции основных металлов на стенках вся используемая для отбора, хранения, транспортировки и анализа проб посуда промывалась раствором азотной кислоты (Методика..., 1998; APHA-AWWA-WPCF, 1998; McCleskey, Nordstrom, Maest 2004).

Количественный анализ проводился с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, USA) посредством программного обеспечения iTEVA 2.8.0.89. Определение массовой концентрации (мг/л) проводили в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.135-98 по следующим элементам Ag, Al, As, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn.

Коррекцию при возникновении матричных эффектов и учет взаимного влияния элементов за счет наложения спектральных линий проводили при помощи программного обеспечения. Исходя из средней концентрации элементов в природной воде для макроэлементов (K, Na, Mg, Ca) выбирали спектральные линии меньшей интенсивности, а для остальных элементов – линии наибольшей интенсивности. Анализируемые линии должны быть расположены в спектре друг от друга на расстоянии более 0,01 нм. Интенсивность мешающей линии по сравнению с анализируемой должна быть минимум на 2 порядка меньше. Неконтролируемое изменение данных условий может приводить к наложению спектральных линий, что выражается в эффекте повышения или понижения концентрации анализируемого элемента. С учетом этих соображений были выбраны следующие длины волн (табл. 1).

Для построения градуировочных кривых использовали растворы одноэлементных стандартных образцов (СО) анализируемых элементов (Inorganic Ventures, USA). Калибровочные кривые строили по 3 точкам (нулевой СР – 1:1 азотной кислоты) из расчета диапазона концентраций предусмотренного ПНДФ 14.1:2:4.135-98.

## Длины волн элементов

Элемент	Длина волны, нм
Ag	328,068; 338,289
Al	167,081; 396,153; 308,215
As	189,042; 193,759; 197,262
Ca	317,933; 315,887; 393,366
Cr	205,552; 267,716; 284,325; 283,563
Cu	324,754; 327,396
Fe	259,940; 271,441; 238,200
K	766,49; 769,90
Mg	279,079; 279,533; 285,213; 383,286
Mn	257,61; 293,306
Na	589,592; 818,3; 330,2
Ni	218,461; 221,647; 231,604
Pb	216,999; 220,353; 283,306
Sb	206,833; 217,581
Sn	189,989; 224,604; 235,484
Zn	202,548; 206,200; 213,856

Статистическая обработка данных включала расчет среднего арифметического по каждому элементу (исходя из количества линий) с учетом его ошибки, а также дисперсии и среднего квадратичного отклонения. Сравнение концентраций элементов по ПДК проводилось в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03.

**Результаты и обсуждение.** В 110 пробах воды озер Тверской обл. превышения ПДК исследуемых химических элементов в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03 не выявлено.

Наибольшая концентрация Ag в исследуемых пробах была выявлена в оз. Долгое – 0,0235 мг/л. Поскольку оз. Долгое имеет слабую антропогенную нагрузку, а полученный результат не превышает ПДК, возможным источником присутствия Ag в субмикрограммовых концентрациях является природный источник, например подземные воды (табл. 1).

Наибольшая концентрация Al в исследуемых пробах была выявлена в оз. Удомля – 0,0835 мг/л. Резкое повышение концентрации Al в указанном озере связано, возможно, с минерализацией воды и химическим равновесием в системе «вода – донные отложения». В качестве причин высокой концентрации Al не исключено также частичное растворение глин и алюмосиликатов, а также атмосферные осадки.

Наибольшая концентрация Ca была выявлена в оз. Болгое – 94,885 мг/л. Ca входит в состав любых природных объектов;

возможным источником его присутствия в воде являются процессы химического выветривания и растворения минералов, прежде всего известняков, доломитов, гипса, кальция содержащих силикатов и других осадочных и метаморфических пород.

В наибольшем количестве Сг был обнаружен в оз. Бологое – 0,0251 мг/л. Возможным источником поступления Сг со сточными водами являются ЗАО «Бологовский фурнитурный завод» и ОАО «Бологовский арматурный завод» (табл. 1).

Анализ проб воды на Си выявил наибольшую концентрацию его в оз. Бологое – 0,0200 мг/л. Возможными источниками поступления Си со сточными водами являются ЗАО «Бологовский фурнитурный завод», ООО «Строммашина», ОАО «Бологовский арматурный завод». Не исключено также присутствие Си в субмикrogramмовых концентрациях в результате контакта подземных вод с горными породами содержащими Си, таких как халькопирит.

Наибольшая концентрация Fe была выявлена в оз. Кафтино– 0,0565 мг/л. Возможными источником высокой концентрации Fe в воде являются р. Коломенка, сообщаящаяся с антропогенно нагруженным оз. Бологое, а также участок железной дороги «Бологое-Бежецк-Сонково». Не исключены и природные процессы химического выветривания горных пород.

Наибольшая концентрация К была обнаружена в оз. Бологое – 12,057 мг/л. Возможными источниками присутствия К в воде являются хозяйственно-бытовые стоки, а процессы, протекающие в коре выветривания и почвах. Важную роль может играть возможное нарушение химического равновесия в системе «вода-донные отложения».

Таблица 2  
Массовая концентрация (X±m) элементов в исследуемых пробах

	Песьво	Бологое	Кафтино	Бросно	Волго	Пирос	Удомля	Долгое	Селигер	Великое	Глубокое	ПДК
Ag												
X	0,0014	0,0016	0,0016	0,0014	0,0016	0,0016	0,0015	0,0016	0,0016	0,0017	0,0017	0,05
± m	6,18E-05	4,27E-05	3,14E-05	4,0E-05	4,9E-05	4,2E-05	8,4E-05	6,2E-05	5,337E-05	7,8E-05	4,729E-05	
D	3,82E-08	1,82E-08	9,89E-09	1,6E-08	2,4E-08	1,8E-08	7,5E-08	3,6E-08	2,84E-08	6,1E-08	2,233E-08	
СКО	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	
Al												
X	0,0017	0,0097	0,0197	0,0102	0,0178	0,0497	0,0610	0,0386	0,0396	0,0381	0,0317	0,5
± m	8,03E-08	4,772E-06	3,55E-07	5,8E-08	1,0E-05	3,5E-07	7,3E-08	1,2E-07	7,54E-08	3,1E-07	9,37E-07	
D	2,53E-07	1,508E-05	1,12E-06	0,000184	3,3E-05	1,1E-06	2,3E-07	4,8E-07	2,38E-07	1,0E-06	2,96E-06	
СКО	0,0005	0,0039	0,0011	0,0004	0,0058	0,0011	0,0005	0,0006	0,0005	0,0010	0,0017	
As												
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Ca												
X	29,608	94,885	74,833	50,633	68,889	50,829	51,131	50,534	52,518	50,8	44,843	н/н**
± m	0,1149	0,8333	5,9048	0,0624	0,0520	0,1129	0,0569	0,0382	0,1116	0,5166	0,8353	
D	0,3632	2,6333	18,6593	0,1973	0,1644	0,3569	0,1798	0,1208	0,3528	1,6324	2,6397	
СКО	0,6026	1,6228	4,3196	0,4442	0,4054	0,5974	0,4240	0,3476	0,5939	1,2777	1,6247	
Cr												
X	0,0135	0,0137	0,0116	0,0089	0,0089	0,0110	0,0118	0,0132	0,0131	0,0125	0,0113	0,5
± m	1,27E-07	1,17E-07	1,26E-06	4,1E-08	7,17E-08	1,43E-07	1,08E-07	1,7E-07	1,13E-07	1,5E-07	5,01E-07	
D	4,02E-07	3,715E-07	3,99E-06	1,3E-07	2,2E-07	4,51E-07	3,42E-07	4,6E-07	3,56E-07	4,9E-07	1,58E-06	
СКО	0,0006	0,0006	0,0020	0,0004	0,0005	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0013	

	Песво	Бологое	Кафтино	Бросно	Волго	Пирос	Удомля	Долгое	Селигер	Великое	Глубокое	ПДК
Cu												
X	0,0020	0,0110	0,0033	0,0018	0,0070	0,0031	0,0033	0,0031	0,0035	0,0039	0,0046	1,0
± m	5,66E-09	5,76E-09	3,25E-08	6,6E-09	8,3E-09	2,0E-08	1,4E-08	4,6E-09	1,95E-08	9,1E-09	1,07E-08	
D	1,78E-08	1,82E-08	1,08E-07	0,00002	2,6E-08	6,5E-08	4,7E-08	1,8E-08	6,18E-08	2,9E-08	3,38E-08	
CKO	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,0002	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	
Fe												
X	0,0007	0,0149	0,0307	0,0003	0,0177	0,0051	0,0018	0,0025	0,0061	0,0030	0,0234	0,3
± m	8,59E-05	0,00145	0,00018	5,1E-05	0,0019	5,4E-05	0,0001	6,4E-05	0,000746	0,0007	0,001272	
D	7,37E-08	0,0000211	3,44E-07	2,6E-08	3,8E-05	3,7E-08	1,3E-07	4,7E-08	5,55E-06	5,2E-06	1,62E-05	
CKO	0,0003	0,0046	0,0006	0,0002	0,0062	0,0002	0,0003	0,0002	0,0024	0,0023	0,0040	
K												
X	1,063	12,057	6,2041	7,2788	8,9408	7,5231	6,8579	7,2507	7,293	6,9803	6,3752	н/н
± m	0,0051	0,0757	0,1316	0,0143	0,0391	0,0406	0,2801	0,0465	0,0382	0,0641	0,0870	
D	0,0003	0,0573	0,1729	0,0020	0,0153	0,0165	0,7833	0,0216	0,0146	0,0411	0,0756	
CKO	0,0160	0,2393	0,4159	0,0452	0,1236	0,1284	0,8850	0,1468	0,1208	0,2027	0,2750	
Mg												
X	4,8246	14,947	10,408	5,8127	10,478	7,2209	8,1746	8,3199	7,5625	7,6763	8,4152	50,0
± m	0,1981	0,0283	0,0431	0,0133	0,0161	0,0095	0,0112	0,0200	0,0170	0,0250	0,0240	
D	0,3918	0,0080	0,0185	0,0018	0,0026	0,0009	0,0013	0,0040	0,0029	0,0062	0,0058	
CKO	0,3962	0,0567	0,0861	0,0265	0,0322	0,0190	0,0224	0,0400	0,0340	0,0500	0,0480	
Mn												
X	0,00008	0,00035	0,00063	0,00002	0,0004	0,00205	0,00004	0,0003	0,00047	0,00003	0,00191	0,1
± m	2,90E-05	9,69E-05	1,52E-05	1,4E-05	7,2E-05	1,6E-05	1,6E-05	0	3,96E-05	1,5E-05	1,8E-05	
D	8,44E-09	9,38E-08	2,33E-09	1,7E-09	5,9E-08	2,7E-09	2,7E-09	0	1,57E-08	2,3E-09	3,22E-09	
CKO	9,14E-05	0,000306	4,83E-05	4,1E-05	0,00024	5,2E-05	5,16E-05	0	0,000125	4,8E-05	5,68E-05	
Na												
X	5,1103	39,264	2,5548	103,25	71,931	104,75	104,9	103,56	103,28	92,566	82,158	200
± m	0,0287	0,1672	0,0378	0,2640	0,1672	0,2936	0,2954	0,3272	0,4759	0,8859	1,2489	
D	0,0082	0,2792	0,0143	0,6961	0,2791	0,8606	0,8711	1,0693	2,2618	7,8370	15,5742	
CKO	0,0908	0,5284	0,1195	0,8343	0,5283	0,9277	0,9333	1,0341	1,5039	2,7995	3,9464	
Ni												
X	0,0002	0,0015	0,0025	0,0012	0,0014	0,0032	0,0033	0,0029	0,0031	0,0035	0,0056	0,02
± m	4,94E-05	6,187E-05	4,5E-05	5,4E-05	6,2E-05	4,4E-05	5,3E-05	3,9E-05	4,73E-05	5,4E-05	2,91E-05	
D	2,44E-08	3,82E-08	2,0E-08	2,9E-08	3,9E-08	2,1E-08	3,1E-08	1,5E-08	2,23E-08	2,9E-08	8,44E-09	
CKO	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	
Pb												
X	- *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Sb												
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Sn												
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	н/н
Zn												
X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0

Примечание. \* – концентрация химического элемента находится ниже предела определения;  
\*\* – концентрация химического элемента не нормируется в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03.

Наибольшая концентрация Mg в исследуемых пробах была выявлена в оз. Бологое – 14,947 мг/л. Возможными источниками поступления Mg со сточными водами являются ЗАО «Бологовский фурнитурный завод», ОАО «Бологовский шпалопропиточный завод», ООО «Строммашина», ОАО «Бологовский арматурный завод», ООО Швейная фабрика «Андромеда»; не исключены также процессы химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов.

Наибольшая концентрация Mn в исследуемых пробах была выявлена в оз. Пирос – 0,00205 мг/л. Возможным источником присутствия Mn в субмикrogramмовых концентрациях является выщелачивание железомарганцевых руд и других минералов содержащих Mn, а так же процесс разложения водных животных и растений.

Наибольшая концентрация Na в исследуемых пробах была выявлена в оз. Удомля – 104,9 мг/л. Возможной причиной повышенной концентрации Na в воде являются сбросы с орошаемых полей. Источником присутствия Na в воде являются также самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли Na.

Наибольшая концентрация Ni в исследуемых пробах была выявлена в озере Глубокое – 0,0056 мг/л. Возможным источником присутствия Ni в воде являются ЗАО «Осташковский кожевенный завод» (табл. 2).

**Заключение.** Наибольших концентраций исследуемые элементы достигают в водах озер Бологовского р-на Тверской обл. Превышения ПДК исследуемых химических элементов в 11 озерах Тверской обл. не выявлено. Причиной повышения концентрации Ag, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn в водоемах области служат как антропогенно-индуцированные, так и естественные процессы.

#### **Список литературы**

- APHA-AWWA-WPCE* (American Public Health Association-American Water Works Association-Water Pollution Control Federation) Washington, DC, 1998. Режим доступа: [http://www.mwa.co.th/download/file\\_upload/SMWW\\_10900end.pdf](http://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_10900end.pdf) (Дата обращения 21.02.14).
- Batley G.E.* 1990. Trace element speciation: analytical methods and problems. CRC Press, Boca Caton. 350 p.
- McCleskey R.B., Nordstrom D.K. Maest A.S.* 2004. Preservation of water samples for arcsine (III/V) determination: an evolution of the literature and new analytical results // *Appl. Geochem.* V. 19. P. 995-1009.
- ГН 2.1.5.1315-03.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://www.etch.ru/norma.php?art=4> (Дата обращения 21.10.13).
- ГОСТ Р 51592-2000.* Вода. Общие требования к отбору проб: [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://files.stroyinf.ru/Data1/11/11722/> (Дата обращения 21.10.13).
- ГОСТ 17.1.5.05-85.* Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков: [Электрон. ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200008297> (Дата обращения 21.10.13).
- ПНДФ 14.1:2:4.135-98.* Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. М.: ГК РФ по охране окружающей среды. 27 с.

## **CONCENTRATION OF CERTAIN CHEMICAL ELEMENTS IN NATURAL WATERS OF LAKES IN TVER REGION**

**I.P. Danilov**

Tver State University, Tver

Water samples from 11 lakes of 4 districts in Tver region have been analyzed. Concentrations of certain chemical elements in samples have been revealed using nuclear-emission spectroscopy with inductively coupled plasma. None of the lakes showed the excess of maximum permissible concentration by the elements studied. The higher concentration of some elements in lakes of Udomlya District is related to both, human-induced and natural causes.

***Keywords:** lakes, maximum permissible concentration, chemical elements, nuclear emission spectroscopy with inductively coupled plasma, pollution, anthropogenic load.*

*Об авторах:*

ДАНИЛОВ Иван Павлович – аспирант кафедры ботаники, ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», 170100, Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: revengold@mail.ru.

Данилов И.П. Содержание некоторых химических элементов в природных водах озер Тверской области / И.П. Данилов // Вестн. ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2014. № 3. С. 90-97.