

УДК 550.422

В. А. ВЕТРОВ*, А. И. КУЗНЕЦОВА**, О. А. СКЛЯРОВА**

*Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН, г. Москва

**Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск

БАЗОВЫЕ УРОВНИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Приведены сведения о содержании пяти макро- (Na, Mg, Si, Ca, K) и 53 микроэлементов (Li, Be, B... Pb, Th, U) в водной массе оз. Байкал. Базовые уровни элементов получены путем анализа и обобщения наиболее надежных данных, опубликованных за последние 15 лет, включая данные авторов статьи. Значительную часть работы занимает обзор методологий, примененных в рассматриваемых исследованиях (методы отбора, хранения, обработки и анализа проб). В итоговой таблице приведены наиболее достоверные интервалы концентраций 58 элементов, которые рекомендуются авторами в качестве фоновых (базовых) уровней.

Ключевые слова: байкальская вода, микроэлементы, базовые уровни элементов, методология.

Evidence on levels of five major elements (Na, Mg, Si, Ca, and K) and 53 trace elements (Li, Be, B... Pb, Th, and U) in the water mass of Lake Baikal is provided. The baseline levels of the elements were obtained from analyzing and summarizing the most reliable data published during the last 15 years, including these authors' data. Most of the article focuses on an overview of the methodologies as used in the investigations involved (sampling techniques, and sample storage, processing and analysis methods). The summary table provides the most reliable concentration ranges for 58 elements which are recommended by these authors as background (baseline) levels.

Keywords: Baikal's water, trace elements, baseline levels of elements, methodology.

ВВЕДЕНИЕ

Определение природных (фоновых) уровней в поверхностных водах практически всех элементов таблицы Менделеева остается актуальной задачей исследований в области экологической геохимии. До настоящего времени степень изученности природных и техногенных геохимических циклов недостаточна для всесторонней оценки нынешнего состояния биосферы и прогноза изменения этого состояния в будущем. Микроэлементный состав природных вод является важнейшим показателем степени загрязнения окружающей среды [1–4] при условии, что корректно оценены фоновые уровни содержания элементов. Такая оценка часто представляет собой серьезную проблему вследствие влияния различных факторов, например таких, как несовершенство методов пробоотбора, пробоподготовки и анализа воды.

Озеро Байкал — уникальный объект биосферы. Первая по времени короткая сводка данных о микроэлементном составе вод Южного Байкала представлена в 1961 г. в монографии К. К. Вотинцева, где приведены результаты нескольких определений Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu в Южном Байкале [5]. Полуколичественные оценки содержания V, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo в воде озера сделаны А. А. Матвеевым и А. М. Аникановым в 1977 г. [6].

В 1970–1990-х гг. изучение элементного состава вод Байкала предпринято В. А. Ветровым с сотрудниками с привлечением исследовательских групп из нескольких организаций Академии наук СССР (РАН) и Госкомгидромета СССР [7]. Впервые в отечественной литературе по экологической геохимии был введен термин «базовый уровень» (base-line level) — концентрация элемента, полученная путем усреднения имеющихся данных по всей водной массе водоема. Произведение базового уровня на водный объем дает величину общего содержания (запаса) элемента в водной массе. В монографии [7] приведены значения средних концентраций \bar{C} для 29 элементов в водной массе Байкала, рекомендуемые авторами в качестве базовых уровней.

В 1990-х гг. данные о химическом составе вод Байкала были опубликованы американскими исследователями по результатам двух экспедиций по отбору проб байкальской воды — в 1988 г. [8] и 1991 г. [9]. По итогам этих экспедиций получены концентрации следующих элементов в воде озера: Na, Mg, Si, K, Ca, Li, Be, Al, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, W, Hg, U. В 1999–2002 гг. в Лимнологическом институте и в Институте геохимии СО РАН (Иркутск) с применением современ-

ных ICP-MS спектрометров изучался элементный состав воды Байкала с целью разработки и хранения стандартного образца состава байкальской воды [10–12]. Результатом исследований стали ориентировочные оценки содержания около 40 микроэлементов в воде Байкала.

О. А. Склярова в 2007–2011 гг. исследовала микроэлементный состав вод озера в пробах, отобранных с различных глубин по всей акватории Байкала. Данные элементного анализа проб из Среднего Байкала опубликованы в 2011 г. [13]. В настоящей работе приводятся обобщенные результаты О. А. Скляровой, полученные ею за весь период исследований.

Таким образом, за последние 15 лет получены новые сведения об элементном составе воды озера с использованием современных высокочувствительных методов анализа [8–14]. В настоящей работе рассматриваются результаты этих исследований с целью получить современные представления об уровнях содержания химических элементов в воде озера Байкал.

МЕТОДОЛОГИЯ

Применяемые методы. Основным требованием к методологии является выполнение условий, обеспечивающих отсутствие потерь и загрязнений на всех этапах от отбора проб до аналитического окончания. Другое важное условие — использование комплекса аналитических методов с возможностью сравнения результатов анализа одного элемента, полученных разными методами. При этом предпочтение отдается многоэлементным инструментальным методам анализа, в которых использование химических реагентов сведено к минимуму.

В рассматриваемых нами исследованиях [7–14] применялись в основном следующие методы анализа: атомно-эмиссионный с дуговым и плазменным (индуктивно-связанная плазма) возбуждением (АЭ и ИСП-АЭ); инструментальный нейтронно-активационный (ИНА); масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); атомно-абсорбционный с плазменной и электротермической атомизацией (АА-ПА и АА-ЭТА).

Отбор и подготовка проб к анализу. Общая рекомендация для уменьшения риска загрязнения и потерь на всех этапах работы состоит в сокращении до минимума каких-либо операций с пробой. Так, при разработке схемы отбора и хранения водных проб оз. Байкал в аналитических методиках, применяемых в [7], были исключены операции подкисления и фильтрования проб из-за практически неизбежного их загрязнения Zn, Ag, Cu, Pb и другими элементами; концентрирование осуществлялось упариванием до сухого остатка.

В работах американских исследователей [8, 9] отбор проб производился в 500-миллиметровые полиэтиленовые емкости, предварительно промытые 0,2N HCl и деионизированной водой (DDW). При определении большинства микроэлементов пробы фильтровались через обработанные кислотой 0,45 мкм ядерные фильтры, подкислялись до pH = 2 трижды очищенной HNO₃ и хранились в предварительно промытых емкостях. Способы предварительного концентрирования включали упаривание, экстракцию, соосаждение, ионно-обменное концентрирование.

При прямом определении микроэлементов в «стандарте» байкальской воды методом ИСП-МС [10–12] при пробоподготовке применялась ступенчатая система фильтрации и стерилизации воды. Глубинную воду пропускали через фильтры 5, 1, 0,45 мкм, озонировали и обрабатывали ультрафиолетовым излучением.

При установлении распределения микроэлементов в водной толще Среднего Байкала [13] пробы воды для анализа отбирались медицинскими одноразовыми шприцами, дважды промытыми исследуемым образцом, в полиэтиленовые, предварительно ополоснутые 2%-й азотной кислотой контейнеры объемом 15 мл. На месте отбора пробы фильтровались с использованием стерильных одноразовых фильтров Minisart (Sartorius, ацетат-целлюлозные фильтры) с размером пор 0,45 мкм и немедленно подкислялись азотной кислотой марки «ultrapure» («Merk», Германия) до pH = 1–2.

Методы анализа препаратов. В исследованиях, выполненных в 1970–1990-х гг. В. А. Ветровым и А. И. Кузнецовой с сотрудниками [7], схема многоэлементного анализа для объектов разной природы включала три метода — АЭ, ИНА, АА, при этом контроль результатов ИНА-анализа осуществлялся сопоставлением с прямыми (без концентрирования) методами анализа — АА и ИСП-МС.

Большое разнообразие аналитических методов было использовано американскими исследователями в 1990-е гг.: АА-ПА, АА-ЭТА, АА с гибридной генерацией (GFAAS); ИСП-МС с изотопным разбавлением (ID-TIMS), с гибридной генерацией (HG-ICP-MS) и с термической атомизацией; газовая хроматография и потенциометрия [8, 9].

Атомно-эмиссионный анализ. АЭА с дуговым возбуждением использован в работе по определению микроэлементов в природных средах оз. Байкал [7]. Специальные методические исследования позво-

лили количественно определять в сухом остатке воды озера и его притоков до 16 элементов: В, Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Sn, Ba, Pb [15].

Атомно-абсорбционный анализ. В природных водах в регионе оз. Байкал с помощью варианта АА-метода с электротермической атомизацией возможно количественное определение Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Ba, Pb при их содержании в природных водах 0, n-п мкг/л [7]. При исследовании аквальных экосистем Байкальской природной территории АА-методом определялась Hg за счет снижения предела обнаружения до 0,0005 мкг/дм³ путем улавливания паров восстановленной Hg поглотительным раствором [14].

Атомно-эмиссионная спектроскопия индуктивно-связанной плазмы. В межлабораторном эксперименте по анализу кандидата стандартного образца воды Байкала в ряде зарубежных лабораторий использовали метод ИСП-АЭС для определения макрокомпонентного состава воды [10].

Инструментальный нейтронно-активационный анализ. Впервые анализ байкальской воды методом ИНАА выполнен в 1974 г. [7]. Сухой остаток анализировали после упаривания. Пределы определения (ПО) для элементов Sc, Co, Sb, Cs, Eu ~ 0,001 мкг/л, для Na, Fe, Zn — 1–10 мкг/л. Сравнение с другими методами анализа показало надежность определения методом ИНАА в байкальской воде элементов Sc, Zn, Se, Br, Rb, Sr, U [7].

Масс-спектрометрический анализ с индуктивно-связанной плазмой. Применение метода ИСП-МС для определения микроэлементов в байкальской воде в отечественных лабораториях началось в 2000 г. [10–12]. Низкие концентрации большинства элементов в холостой пробе позволили количественно определить содержание 42 элементов в воде Байкала. В области ПО анализировались Al, Ti, Zn, Ga, Tl, Th [13].

К перечисленным выше методам анализа следует добавить *фотометрический метод*, с помощью которого в аквальных экосистемах Байкальской природной территории определялся фтор с ПО = 0,05 мкг/дм³ [14].

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДНОЙ МАССЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Новые данные. Пробы воды оз. Байкал отобраны О. А. Скляровой в летние месяцы 2007–2011 гг. при помощи глубоководного 5-литрового пластикового батометра системы «Niskin» из трех котловин озера по двум поперечным разрезам (профилям) в каждой на равноудаленных друг от друга и от берега точках (станциях) отбора (рис. 1). На каждом профиле в Северной и Южной котловинах располагались по три станции, в Средней котловине — по пять станций, всего 22 станции отбора проб. На каждой станции в Южной котловине отбирались пробы с глубин в диапазоне 200–1200 м, всего 76 проб. На каждой из 10 станций в Средней котловине отбирались по три пробы с глубины 100 м, всего 30 проб. Пробы в Северной котловине отбирались в 2007 и 2011 гг. на шести станциях (профили А и Б) с глубин 200–625 м, всего 32 пробы. Таким образом, во всей водной массе озера отобрано 138 проб.

Методы отбора, подготовки и анализа проб были те же, что и при исследовании микроэлементного состава вод Среднего Байкала [13] (см. «Методологию»).

В табл. 1 приведены обобщенные данные анализа методом ИСП-МС всех проб, отобранных с 2007 по 2011 г., в виде средних значений и параметров статистических рас-

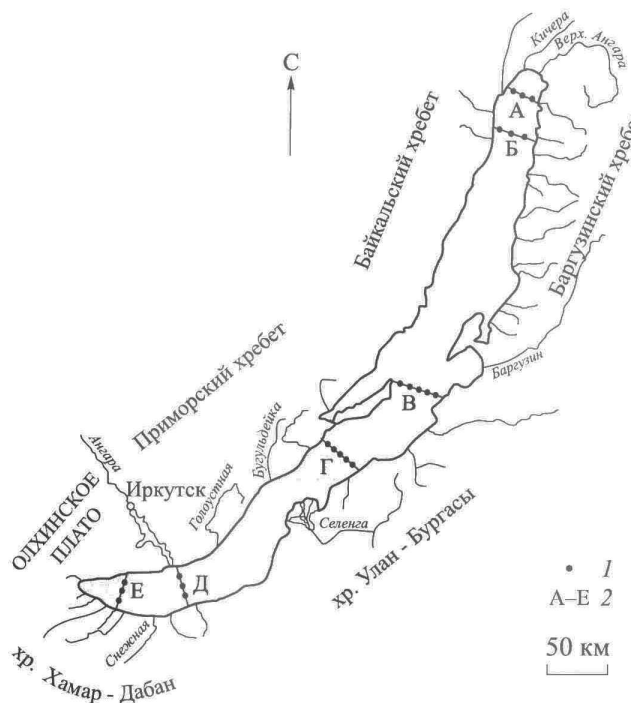


Рис. 1. Карта-схема отбора проб воды оз. Байкал.

1 — станции отбора проб; 2 — профили.

Таблица 1

Содержание микроэлементов в воде оз. Байкал по результатам исследований авторов

Элемент	ПО, мкг/л	N	\bar{C} , мкг/л	M, мкг/л	Процентили, мкг/л		σ , мкг/л
					P ₁₀	P ₉₀	
I группа							
Li	0,14	138	2,02	2,01	1,99	2,09	0,04
B	0,3	87	5,0	4,9	4,4	5,6	0,4
Sc	0,0006	138	0,0017	0,0017	0,0011	0,0025	0,0006
V	0,01	138	0,37	0,37	0,35	0,38	0,02
Cr	0,01	138	0,07	0,07	0,06	0,08	0,01
Ni	0,01	138	0,15	0,14	0,13	0,16	0,01
Cu	0,01	138	0,21	0,21	0,18	0,25	0,03
As	0,02	138	0,40	0,40	0,34	0,47	0,05
Se	0,01	138	0,04	0,04	0,03	0,06	0,01
Br	1,0	48	7,9	7,8	7,2	8,8	0,6
Rb	0,01	138	0,55	0,55	0,53	0,57	0,02
Sr	0,1	138	101	100	96	106	4,3
Y	0,0006	138	0,0033	0,0033	0,0027	0,0039	0,0006
Mo	0,03	138	1,34	1,34	1,30	1,39	0,04
Sb	0,013	138	0,031	0,032	0,028	0,034	0,002
Ba	0,1	138	9,9	9,9	9,5	10,4	0,4
W	0,01	138	0,05	0,05	0,05	0,06	0,005
U	0,01	138	0,55	0,54	0,51	0,58	0,03
II группа							
Be	0,0014	138	<0,0014	–	–	–	–
Ti	0,03	87	0,04	0,04	0,03	0,05	0,01
Co	0,0020	138	0,0030	0,0030	0,0023	0,0045	0,0009
Ga	0,0008	96	0,0009	0,0008	<0,0008	0,0013	0,0003
Ge	0,0015	96	0,0017	0,0016	<0,0015	0,0028	0,0008
Zr	0,0010	138	0,0017	0,0016	<0,0010	0,0028	0,0008
Ag	0,002	138	<0,002	–	–	–	–
Sn	0,01	138	<0,01	–	–	–	–
Cs	0,0010	138	0,0013	0,0013	<0,0010	0,0016	0,0003
Tl	0,0005	138	≤0,0005	–	–	–	–
Pb	0,02	138	<0,02	–	–	–	–
Th	0,0004	138	0,004	–	0,002	0,006	–
Элемент	ПО, мкг/л	N	\bar{C} , мкг/л	M, мкг/л	Пределы концентраций		σ , мкг/л
					мин	макс	
III группа							
Al	0,15	138	0,38	0,33	<0,15	0,92	0,19
P	0,2	87	15,7	15,6	11,2	23,5	–
Mn	0,01	138	0,13	0,04	0,01	0,53	–
Fe	0,04	138	0,38	0,34	0,09	1,64	0,22
IV группа							
Zn	0,3	87	3,2	1,2	<0,3	14,0	–
Cd	0,005	138	0,008	0,008	<0,005	0,017	–

БАЗОВЫЕ УРОВНИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Окончание табл. 1

Элемент	ПО, мкг/л	N	\bar{C} , мкг/л	M, мкг/л	Процентили, мкг/л		σ , мкг/л
					P ₁₅	P ₈₅	
V группа							
La	0,0013	30	0,0024	—	0,0018	0,0030	0,0006
Ce	0,0005	30	0,0034	—	0,0027	0,0041	0,0007
Pr	0,0001	30	0,0004	—	0,0003	0,0005	0,0001
Nd	0,0007	30	0,0017	—	0,0011	0,0023	0,0006
Sm	0,0002	30	0,0004	—	0,0003	0,0005	0,0001
Eu	0,0007	30	<0,0007	—	—	—	—
Gd	0,0001	30	0,0005	—	0,0004	0,0006	0,0001
Tb	0,0001	30	<0,0001	—	—	—	—
Dy	0,0001	30	0,0004	—	0,0003	0,0005	0,0001
Ho	0,0001	30	<0,0001	—	—	—	—
Er	0,0001	30	0,0003	—	0,0002	0,0004	0,0001
Tm	0,00007	30	<0,00007	—	—	—	—
Yb	0,0001	30	0,0003	—	0,0002	0,0004	0,0001
Lu	0,0001	30	<0,0001	—	—	—	—

Примечание. ПО — предел определения; N — число проб; \bar{C} — среднее значение; M — медиана; P₁₀ — процентиль 10 %: концентрация, ниже которой располагаются 10 % значений выборки; P₉₀ — процентиль 90 %: концентрация, выше которой располагаются 10 % значений выборки; σ — стандартное отклонение статистического распределения.

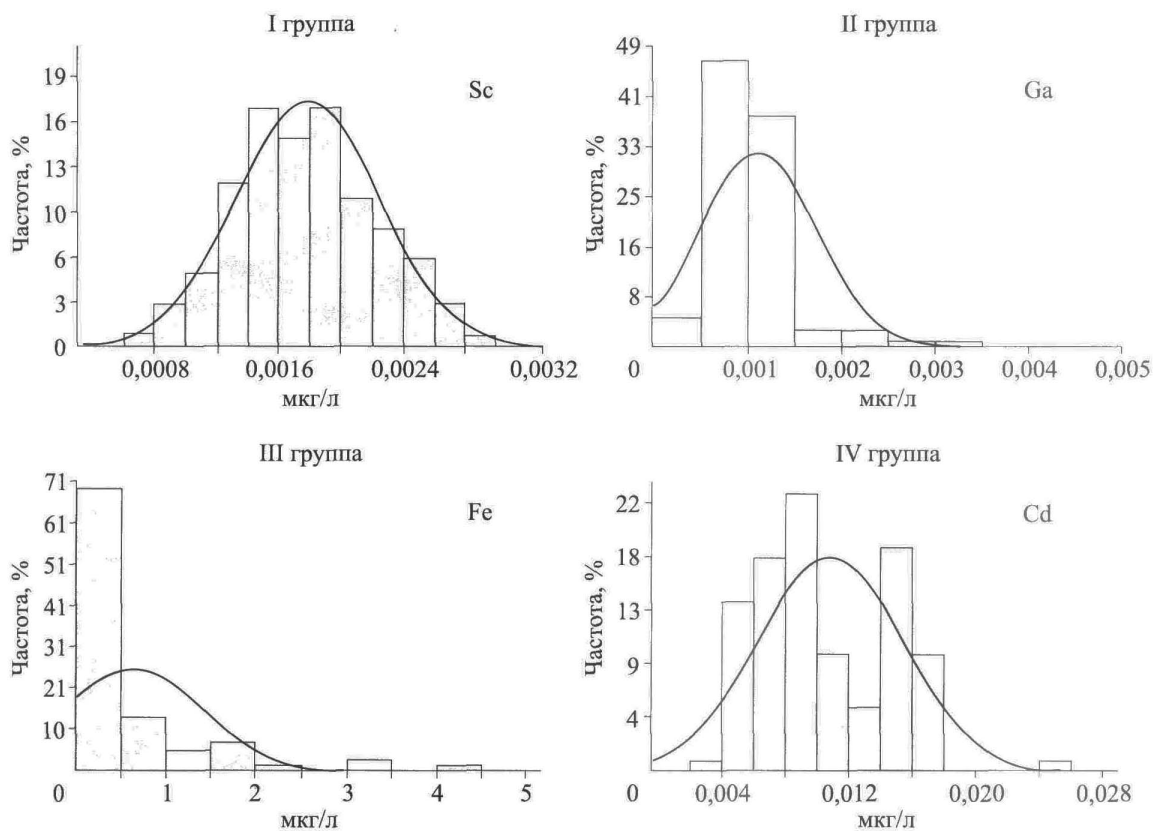


Рис. 2. Статистическое распределение результатов анализа элементов — представителей четырех групп (см. табл. 1).

Поясн. см. в тексте.

Содержание химических элементов в воде оз. Байкал по данным исследований после 1991 г.

Элемент	Ветров, Кузнецова [7]	Falkner et al. [8, 9]	Сугурин и др. [10]	Парадина и др. [11]	Мысовская и др. [12]	Оценки по данным авторов
1	2	3	4	5	6	7
<i>Макроэлементы, мг/л</i>						
F			0,20–0,22			0,18–0,21*
Na		3,56 ± 0,09	3,29–3,45			
Mg		3,06 ± 0,02	3,0–3,2			
Si		0,75–2,01	0,54–0,84			
K		0,94 ± 0,04	0,89–0,95			
Ca		16,1 ± 0,3	15,5–16,1			
<i>Микроэлементы, мкг/л</i>						
Li		2,0	1,7–2,2		2,15 ± 0,16	2,0–2,1
Be		0,0004–0,0006		0,0070 ± 0,0004	0,0008 ± 0,0004	<0,0014
B			2,9–19,5		5,9 ± 0,9	4,4–5,6
Al	68	0,04–1,0	0,28–0,76		1,02 ± 0,5	0,38 (<0,15–0,92)
P						11,2–23,5
Sc	0,0039				0,0020 ± 0,0017	0,0011–0,0025
Ti					0,044 ± 0,029	0,03–0,05
V	0,32	0,32–0,48	0,32–0,58	0,33 ± 0,013	0,42 ± 0,04	0,35–0,38
Cr	0,53	0,06–0,10	0,034–0,062	0,34 ± 0,045	0,65 ± 0,06	0,06–0,08
Mn	1,5		0,06–0,22	0,080 ± 0,007		0,13 (0,01–0,53)
Fe	30				1,3 ± 0,3	0,38 (0,09–1,64)
Co	0,047		0,016–0,052	0,038 ± 0,003	0,13 ± 0,02	0,0023–0,0045
Ni	0,51	0,08–0,23	0,24–0,90		0,31 ± 0,03	0,13–0,16
Cu	1,1	0,14–0,28			1,46 ± 0,12	0,18–0,25
Zn	4,3	0,45–1,3	1,7–4,3		3,55 ± 0,72	3,2 (<0,25–14,0)
Ga				0,0018 ± 0,0006		<0,0008–0,0013
Ge		0,0015–0,0029		0,0073 ± 0,0004	0,0027 ± 0,0010	<0,0015–0,0028
As	0,3		0,3–0,5	0,35 ± 0,007	0,31 ± 0,12	0,34–0,47
Se	0,06					0,03–0,06
Br	20					7,2–8,8
Rb	0,34	0,61 ± 0,03	0,41–0,53	0,37 ± 0,02	0,52 ± 0,04	0,53–0,57
Sr	53	118 ± 33	101–107		99,5 ± 3,5	96–106
Y				0,0039 ± 0,00006	0,005 ± 0,001	0,003–0,004
Zr					0,017 ± 0,006	<0,001–0,003
Mo	0,78		1,1–1,5	1,42 ± 0,11		1,3–1,4
Ag	0,001				0,0026 ± 0,0011	<0,002
Cd	0,03	0,0002–0,0020	0,002–0,010	0,0063 ± 0,0002	0,0086 ± 0,0050	0,008 (<0,005–0,017)
Sn	0,04				0,015 ± 0,006	<0,01
Sb	0,17		0,11–0,25		0,37 ± 0,07	0,028–0,034
Cs	0,014	0,0027 ± 0,0003		0,0039 ± 0,0002	0,0063 ± 0,0012	<0,0010–0,0016
Ba	5,8	9,13–10,52	9,5–11,1		10,0 ± 0,4	9,5–10,4
La	0,07			0,0020 ± 0,0001		0,0018–0,0030
Ce	0,19			0,0012 ± 0,0001		0,0027–0,0041
Pr				0,00037 ± 0,00003		0,0003–0,0005
Nd				0,0021 ± 0,0001		0,0011–0,0023
Sm				0,00043 ± 0,00004		0,0003–0,0005
Eu	0,0034			0,0044 ± 0,0004		<0,0007
Gd				0,00056 ± 0,00005		0,0004–0,0006
Tb				0,00007 ± 0,000007		<0,0001
Dy				0,00045 ± 0,00003		0,0003–0,0005
Ho				0,00009 ± 0,000006		<0,0001
Er				0,00027 ± 0,00002		0,0002–0,0004
Tm				0,00006 ± 0,000005		<0,0001

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7
Yb				0,00033 ± 0,00002		0,0002–0,0004
Lu				0,00006 ± 0,000004		<0,0001
W		0,34–0,48		0,072 ± 0,002	0,064 ± 0,009	0,05–0,06
Re				0,00060 ± 0,00003	0,00067 ± 0,00009	<0,0005–0,0020*
Hg	0,005	0,00039–0,0014				0,00014–0,00077**
Tl				0,00093 ± 0,00005		≤0,0005
Pb	0,45		0,028–0,064	0,047 ± 0,007	0,039 ± 0,014	<0,02
Th	0,022					0,002–0,006
U	0,4	0,42 ± 0,028	0,38–0,62	0,57 ± 0,02	0,70 ± 0,03	0,51–0,58

* По данным [14].

** По данным [16].

пределений концентраций элементов для всего массива полученных результатов. Все определяемые элементы нами разделены на пять групп.

Элементы I группы имеют равномерное распределение по всей толще байкальской воды, а их ПО (по 3σ-критерию для холостой пробы) значительно ниже установленных концентраций. Ко II группе нами отнесены элементы, концентрации которых в озерной воде близки либо ниже соответствующих ПО. К III группе относятся элементы-гидролизаты Al и Fe, образующие коллоиды гидроокислов различного размера, имеющие очень неравномерное распределение в байкальской воде. В эту группу включены также биогенные элементы Mn и P, содержание которых в озерной воде может зависеть от наличия планктона и заметно меняться в зависимости от глубины, места и времени отбора проб. IV группа — это элементы Zn и Cd, для которых характерен широкий диапазон концентраций вследствие неконтролируемого загрязнения на этапах отбора и подготовки проб.

Для III и IV групп приведены минимальные и максимальные значения концентраций элементов, так как статистические распределения их концентраций не имеют устойчивых закономерностей. V группа — редкоземельные элементы в Среднем Байкале [13]; доверительный диапазон концентраций характеризуется интервалом процентилей (15–85 %), соответствующим интервалу [(C – σ)–(C + σ)].

На рис. 2 показаны формы статистических распределений представителей четырех из вышеперечисленных групп элементов: Sc — I группа, нормальное распределение; Ga — II группа, асимметричное распределение; Fe — III группа, неравномерное распределение; Cd — IV группа, двумодальное распределение.

Сводка данных. Сводка опубликованных к настоящему времени наиболее представительных данных о содержании элементов в воде озера приведена в табл. 2 вместе с полученными нами результатами (см. табл. 1). В колонке 2 табл. 2 показаны уровни концентраций для элементов в водной массе Байкала, рекомендуемые в монографии [7] в качестве «базовых». В колонке 3 приведены оценки содержания элементов в воде озера по результатам работ [8, 9] в виде средних ± стандартное отклонение для данных из [8] и доверительных (0,1–0,9) интервалов концентраций элементов для данных из [9].

Следующие две колонки 4 и 5 содержат сведения о концентрациях микроэлементов в «стандартном образце» байкальской воды [10, 11]. В колонке 4 приведены данные из работы [10] в виде доверительных интервалов (0,05–0,95); в колонке 5 — данные из работы [11] в виде средних концентраций со стандартными отклонениями.

Средние концентрации микроэлементов в Байкале вместе со стандартными отклонениями, опубликованные в [12], приведены в колонке 6. Условия отбора и анализа 30–40 проб в этой работе те же, что и у разработчиков стандарта байкальской воды [10, 11], о чем свидетельствует близость результатов по всем элементам (кроме Cг и Со), общим для этих работ.

В колонке 7 приведены оценки авторов в виде доверительных интервалов или полных диапазонов концентрации (мин–макс), как в табл. 1. Сюда же мы включили данные по содержанию в Байкале фтора и ртути из работ [14, 16].

Таким образом, в табл. 2 мы имеем сводку наших данных в сравнении с результатами известных исследований, опубликованных после 1996 г., о содержании 58 элементов в воде оз. Байкал.

ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 многие данные представлены в виде средних значений концентраций со стандартными (средними квадратичными) отклонениями, полученными при статистической обработке однородных выборок результатов анализа (одним методом в одной лаборатории). Однако далеко не все результаты имеют гладкое, а тем более нормальное, распределение.

В работе [7] высказано предположение, что оценка величины средней (базовой) концентрации определяемого элемента в водной массе огромного водоема, такого как оз. Байкал, должна учитывать, во-первых, вариации аналитических данных и, во-вторых, различия между данными, полученными разными методами и/или разными группами аналитиков. В последнем случае решающее значение при оценке степени достоверности результатов должны иметь метрологические характеристики анализа — ПО, число проб и правильность.

Анализ опубликованных к настоящему времени наиболее надежных данных позволил нам указать перечень элементов, для которых можно считать достоверной оценку их базовых уровней (БУ) при условии более или менее однородного распределения их содержания в водной массе озера (кроме Al, Mn, Fe, Zn). В небольшом числе случаев (Li, V, As, Rb, Sr, Ba, U) наблюдается поразительно хорошая близость результатов всех определений.

В табл. 3 приведены наши оценки наиболее достоверных пределов БУ 58 элементов в водной массе Байкала. Такой способ представления БУ при обобщении результатов, приведенных в табл. 2, был выбран по следующим соображениям. Во-первых, при большом разнообразии достаточно надежных методологий, на основе которых были получены данные (см. табл. 2), мы не можем предложить никаких «объективных» критериев, с помощью которых можно было бы отдать предпочтение результатам тех или иных авторов. Во-вторых, попытка характеризовать содержание какого-либо элемента в озере с помощью однозначного базового уровня противоречит самой статистической природе концентраций элементов в анализируемых пробах и в разных объемах водной массы озера. В этом случае природе вещей будет более соответствовать некий доверительный интервал, в который должны попадать результаты анализа при методически корректном исследовании. Таким образом, выбор интервалов БУ (см. табл. 3) основан на экспертной оценке степени надежности и достоверности результатов разных исследователей.

Прежде всего следует отметить группу элементов, для которых получены близкие (по крайней мере непротиворечивые) результаты во всех исследованиях: Li, B, Sc, V, Co, Ni, Cu, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, Eu, U (см. табл. 2). Исходя из анализа публикаций, большинство (17 элементов из 29) первых оценок БУ в [7] оказались достаточно надежными, несмотря на большие различия в методологии с последующими исследованиями. Значительное превышение показателей при первых оценках БУ [7] по сравнению с более надежными результатами поздних исследований отмечается для Al, Cr, Mn, Fe, Cd, Cs, La, Ce, Hg, Pb, Th. Это связано с различиями в методологии определения концентраций микроэлементов на всех этапах: от отбора проб и пробоподготовки (фильтрование, консервирование, концентрирование и т. п.) до аналитического окончания (применение более чувствительных методик ИСП-МС).

Как и следовало ожидать, наиболее узкие интервалы БУ с отношением макс/мин до 1,7 получены для макроэлементов F, Na, Mg, K, Ca; в эту группу самых «устойчивых» входят также Li, B, Ti, As, V, Sr, Ba, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, W, Re. Группа из восьми наиболее «проблемных» микроэлементов с отношением макс/мин, равным 10 и более, включает уже знакомые нам «неустойчивые» Al, Mn, Fe, Zn, Cd (см. табл. 1), а также Zr, Hg, Th. Для большинства остальных элементов (см. табл. 3) предложены относительно узкие интервалы БУ с отношением макс/мин в пределах 1,8–6.

Применяемая нами методология обеспечила получение надежных результатов в определении интервалов БУ для 41 из 50 анализируемых нами элементов. В табл. 3 содержатся данные по фоновому содержанию химических элементов в незагрязненных пресных поверхностных водах планеты, представленные в обзорах отечественных и зарубежных авторов [17–20]. Сравнение принятых нами интервалов БУ элементов в Байкале с мировыми данными свидетельствует о том, что по содержанию 58 элементов оз. Байкал относится к наиболее чистым водоемам биосферы.

Отказ от однозначных оценок БУ элементов в воде озера, а также прогнозируемые низкие темпы их роста под влиянием антропогенных источников делают бесперспективными попытки прямого аналитического обнаружения роста БУ за период наблюдений менее 20–30 лет [7].

Таблица 3

Интервалы базовых уровней элементов в оз. Байкал

Элемент	Интервал базового уровня	Источник данных	Фоновое содержание в пресных поверхностных водах	
			Ярошевский, Корж [17, 18]	Markert, Gaillardet [19, 20]
1	2	3	4	5
<i>Макроэлементы, мг/л</i>				
F	0,18–0,22	[10, 14]	0,1	0,1
Na	3,3–3,6	[8, 10]	5–5,3	5
Mg	3,0–3,2	[8, 10]	2,9–3,4	4
Si	0,5–2,0	[10]	6–7,6	—
K	0,9–1,0	[8, 10]	1,5–2	2
Ca	15,5–16,4	[8, 10]	12–14	2
<i>Микроэлементы, мкг/л</i>				
Li	1,7–2,2	[8–10, 12, н. д.]	2,5	2–3
Be	0,0004–0,0012	[8, 12]	0,002	0,01–0,1
B	4,4–6,8	[12, н. д.]	17–20	10
Al	0,1–1	[8–10, 12, н. д.]	50–160	30–200
P	11–24	[н. д.]	40	20
Sc	0,001–0,004	[7, 12, н. д.]	0,004	0,002–1,2
Ti	0,03–0,05	[н. д.]	3	0,5–3
V	0,3–0,6	[7–13, н. д.]	1	0,7–1
Cr	0,03–0,09	[9, 10, н. д.]	1	0,7–1
Mn	0,01–0,53	[н. д.]	8–10	5–34
Fe	0,1–1,6	[н. д.]	40	66–500
Co	0,02–0,05	[7, 10, 11]	0,2–0,3	0,15–0,5
Ni	0,1–0,5	[7–10, 12, н. д.]	0,5	0,3–0,8
Cu	0,2–1	[7–10, н. д.]	1,5–7	1,5–3
Zn	0,4–4,3	[7–10, 12, н. д.]	0,15–20	0,6–5
Ga	0,001–0,002	[11, н. д.]	0,1	0,03–0,1
Ge	0,002–0,007	[9, 11, 12, н. д.]	0,014–0,07	0,007
As	0,3–0,5	[7, 10–12, н. д.]	1,7–2	0,5–0,6
Se	0,03–0,06	[7, н. д.]	0,2–20	0,07–0,2
Br	7–9	[н. д.]	20–200	15
Rb	0,3–0,6	[7–12, н. д.]	1,5–2	1–1,6
Sr	96–107	[10, 12, н. д.]	50–60	50–60
Y	0,003–0,006	[11, 12, н. д.]	0,7	0,04–0,4
Zr	0,001–0,003	[12, н. д.]	2,6–2,7	3
Mo	0,8–1,5	[7, 10, 11, н. д.]	0,5–1	0,4–1
Ag	0,001–0,004	[7, 9, 12]	0,2	0,3
Cd	0,001–0,010	[10, 12, н. д.]	0,01–0,2	0,08–0,2
Sn	0,01–0,04	[7, 12]	0,04	0,01
Sb	0,03–0,2	[7, 10, н. д.]	0,04–1	0,07–0,2
Cs	0,002–0,008	[8, 11, 12, н. д.]	0,02–0,03	0,01–0,05
Ba	9–11	[7–10, 12, н. д.]	30–60	10–23
La	0,001–0,003	[11, н. д.]	0,05	0,1–0,3
Ce	0,001–0,004	[11, н. д.]	0,007–0,08	0,3–0,4
Pr	0,0003–0,0005	[11, н. д.]	0,007	0,04–0,06
Nd	0,001–0,002	[11, н. д.]	0,04	0,15–0,2
Sm	0,0003–0,0005	[11, н. д.]	0,008	0,03–0,04
Eu	0,003–0,005	[7, 11]	0,001–0,004	0,01
Gd	0,0004–0,0006	[11, н. д.]	0,008	0,004–0,1
Tb	0,00006–0,00008	[11]	0,001	0,0055–0,008

1	2	3	4	5
Dy	0,00004–0,0005	[11, н. д.]	0,005	0,03–0,04
Ho	0,00008–0,00010	[11]	0,001	0,007–0,01
Er	0,0002–0,0004	[11, н. д.]	0,004	0,02–0,03
Tm	0,00005–0,00007	[11]	0,001	0,003–0,008
Yb	0,0002–0,0004	[11, н. д.]	0,001–0,004	0,002–0,03
Lu	0,00006	[11]	0,001	0,002
W	0,05–0,07	[11, 12, н. д.]	0,03	0,03–0,1
Re	0,0006–0,0008	[11, 12]	–	0,0004
Hg	0,0001–0,0014	[9, 16]	0,07	0,1
Tl	0,0005–0,0010	[11, н. д.]	0,007–1	0,04
Pb	0,03–0,06	[10–12]	0,1–1	0,08–3
Th	0,002–0,02	[7, н. д.]	0,1	0,04–0,1
U	0,4–0,7	[7–12, н. д.]	0,24–0,4	0,1–0,4

Примечание. Н. д. – наши данные (см. табл. 1, 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимым условием методологии определения микроэлементов в незагрязненных пресных водах является использование комплекса аналитических (в основном инструментальных) методов. Это позволяет решать важнейшую задачу контроля правильности результатов с учетом статистических характеристик данных и различий между данными, полученными разными методами и/или разными группами аналитиков.

Составлена сводка опубликованных к настоящему времени наиболее представительных данных о содержании 58 элементов в воде Байкала, полученных в период с 1997 по 2012 г. шестью коллективами авторов, включая авторов настоящей работы. По этим данным сделаны оценки наиболее достоверных интервалов (пределов) базовых уровней 58 элементов в водной массе озера, основанные на экспертной оценке степени надежности и достоверности результатов разных коллективов исследователей. Этот способ представления БУ в наибольшей степени соответствует статистической природе вариаций концентраций элементов в анализируемых пробах и в разных объемах водной массы озера. Сравнение принятых нами интервалов БУ элементов в Байкале с мировыми данными свидетельствует о том, что по содержанию рассматриваемых в работе 58 элементов оз. Байкал относится к наиболее чистым водоемам биосферы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (09–05–00884) и Интеграционных проектов СО РАН (№ 110, № 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таусон Л. В. Современные проблемы геохимии техногенеза // Материалы I Всесоюз. совещ. «Геохимия техногенеза». – Иркутск, 1985. – Т. 1. – С. 5–20.
2. Перельман А. И. Теоретические аспекты техногенной миграции // Методы изучения техногенных геохимических аномалий: Сб. науч. статей ИМГРЭ. – М., 1984. – С. 3–8.
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. – М.: Недра, 1994. – Кн. 1. – 304 с.
4. Перельман А. И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 150 с.
5. Вотинцев К. К. Гидрохимия оз. Байкал. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 311 с.
6. Матвеев А. А., Аниканов А. М. Микроэлементы озера Байкал // Материалы совещ. «Круговорот вещества и энергии в водоемах. Гидрохимия и качество вод». – Иркутск, 1977. – С. 91.
7. Ветров В. А., Кузнецова А. И. Микроэлементы в природных средах озера Байкал. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 236 с.
8. Falkner K. K., Measures C. I., Herbelin S. E., Edmond J. M. The major and minor element geochemistry of Lake Baikal // Limnology and Oceanography. – 1991. – Vol. 36, N 3. – P. 413–423.
9. Falkner K. K., Church M., Measures C. I. et al. Minor and trace element chemistry of Lake Baikal, its tributaries and surrounding hot springs // Limnology and Oceanography. – 1997. – Vol. 42, N 2. – P. 329–345.

10. **Suturin A. N., Paradina L. F., Epov V. N. et al.** Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water // *Spectrochimica. Acta. Part B.* — 2003. — Vol. 58. — P. 277–288.
11. **Парадина Л. Ф., Сутурин А. Н., Ложкин В. И.** Определение следовых элементов в стандартном образце глубинной байкальской воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Сб. докл. науч. конф. «Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири». — Томск, 2003. — С. 322–324.
12. **Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Sandimirova G. P. et al.** Determination of trace and minor elements in fresh water using magnetizing sector ICP-MS: Application to Lake Baikal water: Proceedings of the 4 International conference on inorganic environmental analysis. — Pardubice, 2005. — P. 224–228.
13. **Склярова О. А.** Распределение микроэлементов в водной толще Среднего Байкала // *География и природ. ресурсы.* — 2011. — № 1. — С. 153–159.
14. **Ломоносов И. С., Гребенщикова В. И., Склярова О. А. и др.** Токсичные (ртуть, бериллий) и биогенные (селен, фтор) элементы в аквальных экосистемах Байкальской природной территории // *Вод. ресурсы.* — 2011. — Т. 38, № 2. — С. 193–204.
15. **Кузнецова А. И., Чумакова Н. Л.** Определение микроэлементов в незагрязненных природных водах Байкальского региона методом атомно-эмиссионной спектрометрии // *Журн. аналит. химии.* — 1995. — Т. 50. — С. 1090–1095.
16. **Leermakers M., Menleman C., Baeyens W.** Mercury distribution and fluxes in Lake Baikal // *Global and regional mercury cycles: Sources, fluxes and mass balances.* — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publishers, 1996. — Vol. 21. — P. 303–315.
17. **Кларки геосфер: Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых.** — М.: Недра, 1990. — С. 7–14.
18. **Корж В. Д.** Геохимия элементного состава гидросферы. — М.: Наука, 1991. — 243 с.
19. **Markert B.** Inorganic chemical fingerprinting of environment: «Reference freshwater» — a useful tool for comparison and harmonization of analytical data in freshwater chemistry // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 1994. — Vol. 349. — P. 697–702.
20. **Gaillardet J., Viers J., Dupre B.** Trace elements in river waters // *Treatise on Geochemistry.* — New York: Elsevier, 2003. — Vol. 5(9). — P. 225–272.

Поступила в редакцию 19 февраля 2013 г.