

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно–Уральский государственный университет
Национальный исследовательский университет»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., доцент каф.

теор. и прикладной химии

Григорьева Е.А. Григорьева
20 июня 2017 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,

профессор

Авдин В. В. Авдин
19 июня 2017 г.

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОЗЕРА ИЛЬМЕНСКОЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–05.03.06.2017.413. ВКР

Руководитель проекта, к.х.н.,
доцент

Крупнова Т. Г. Крупнова
21 июня 2017 г.

Автор работы

студент группы ЕТ–452

Артюков Е.В. Артюков
19 июня 2017 г.

Нормоконтролер, с.н.с., к.т.н.,
доцент

Гофман В.Р. Гофман
20 июня 2017 г.

Челябинск 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»
Направление «05.03.06 – Экология и природопользование»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
профессор

 В. В. Авдин
19 июля 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента
Артюкова Егора Владимировича
Группа ЕТ-452

1 Тема ВКР

Эколого-геохимические особенности озера Ильменское
утверждена приказом по университету от 23.04.2014 №1835
(утверждена распоряжением по факультету от)

2 Срок сдачи студентом законченного ВКР 15 июня 2017 г.

3 Исходные данные к ВКР

4 Содержание ВКР (перечень подлежащих разработке вопросов):

1. Литературный обзор методы использования биондикаторов

2. Изучение методик определения физико-химических параметров воды

3 Изучение методик рентгенофлуоресцентного анализа

4. Произведена эколого-геохимическая оценка состояния озера

5. Результаты исследования элементного состава макрофитов, брюхоногих моллюсков, донных отложений

6. Рекомендации по применению полученных данных

7. Иллюстративный материал (плакаты, альбомы, раздаточный материал, макеты, электронные носители и др.)

Презентация выпускного квалификационного проекта содержит 11 слайдов,
выполненных в программе PowerPoint 2010.

Всего 45 листов

5 Дата выдачи задания 01 сентября 2016 г.

Руководитель _____

Задание принял к исполнению _____

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование разделов ВКР	Срок выполнения раздела ВКР	Отметка о выполнении руководителя
Сбор данных по теме	1.07.16 - 22.07.16	Крупин
Литературный поиск	1.04.17 - 10.04.17	Крупин
Изучение методик сбора объектов исследования	11.04.17 - 25.04.17	Крупин
Анализ способов сбора объектов	26.04.17 - 15.05.17	Крупин
Оформление результатов исследований состава осадков и биологического материала озера	16.05.17 - 10.06.17	Крупин

Заведующий кафедрой _____ /В.В. Авдин/

Руководитель работы (проекта) _____ /Т.Г. Крупнова/

Студент _____ /Е.В. Артюков/

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Основные правила использования биоиндикаторов.....	7
1.2 Общие сведения о сапропелях	10
1.2.1 Минеральный состав органического вещества сапропелей	11
1.3 Макрофиты.....	13
1.4. Физико-географическая характеристика Ильменского заповедника	16
1.5 Постановка цели и задач исследования	20
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	21
2.1 Обоснование точек пробоотбора	21
2.2 Методика проведения физико-химического анализа воды.....	21
2.3 Определение физико-химических показателей воды	29
2.4 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)	32
2.4.1 Принцип метода РФА	32
2.4.2 Физика рентгеновской флуоресцентной спектроскопии	32
2.4.2. Подготовка образцов для РФА	33
2.5 Методика отбора проб для рентгенофлуоресцентного анализа.....	34
2.6 Методика расчета	34
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	36
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	42

РЕФЕРАТ

Артюков Е.В. Эколого-геохимические особенности озера Ильменское. Челябинск: ЮУрГУ, 2017, 45 с., 2 ил., библиогр. список – 25 наим.

Настоящая работа посвящена эколого-геохимической оценке состояния озера Ильменское. Проведено изучение химического состава водной среды и донных отложений, а также состава биосубстратов гидробионтов. В качестве объектов исследования были выбраны наиболее распространенные в южно-уральских пресных озерах виды: брюхоногий моллюск *Contectiana listeri* и макрофит *Potamogeton lucens* L. Для отбора проб было выбрано семь станций по периметру озера в пределах береговой линии. Изучали оксидный состав зольного остатка раковин и мягких тканей моллюсков, макрофитов, донных отложений с использованием рентгенофлуоресцентного метода анализа.

Показано, что в озере формируется низкожелезистый, низкокальцевый, низкосолевой сапропель.

Полученные данные по элементному составу гидробионтов могут быть в дальнейшем использованы, в качестве фоновых, для биоиндикационных исследований состояния озер Южного Урала.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная антропогенная нагрузка на водоемы Южного Урала вызывает потребность в проведении разностороннего экологического мониторинга водных экосистем региона. Особый интерес представляет изучение озер Ильменского заповедника, обладающих эталонными свойствами по отношению к другим водоемам Челябинской области. Живые организмы, обитающие в водоемах, являются ценными объектами изучения, так как способны отражать состояние воды.

Для экологической оценки состояния водных объектов и степени их трансформации в результате техногенеза необходимо изучать химический состав не только самой водной среды и донных отложений, в том числе, и элементный состав биосубстратов гидробионтов (брюхоногих моллюсков и макрофитов).

Отметим, что биота водоема, испытывает на себе комплексное воздействие факторов природной среды. Организмы на протяжении всей жизни постоянно подвергается множеству воздействий окружающей среды. В каждом регионе имеются свои отличия, которые обусловлены не только влиянием природно-географических, климато-метеорологических и других подобных факторов, к которым организм адаптируется при постоянном проживании в определенном водоеме, но и воздействием техногенных факторов, вызванные загрязнением окружающей среды. Вследствие наложения природных и техногенных факторов формируются сложные геохимические ассоциации элементов в раковинах и мягких тканях моллюсков. В результате этого могут изменяться функциональные особенности организма, а также наблюдаться истощение адаптационных резервов. Именно по этой причине необходимо исследовать геохимические характеристики и элементный состав биосубстратов гидробионтов озера Ильменское.

Цель данной работы – изучить химический состав брюхоногих моллюсков, макрофитов и донных отложений заповедного озера Ильменское.

В связи с поставленной целью задачами являются:

- осуществить сбор и подготовку проб;
- изучить методом рентгенофлуоресцентного анализа состав раковин, мягких тканей моллюсков, донных отложений и макрофитов;
- произвести физико-химический анализ показателей качества воды озера;
- проанализировать полученные данные.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные правила использования биоиндикаторов

Биота в переносе загрязнений играет такую же большую роль, как и в биогеохимических циклах превращения веществ. Большинство химических веществ поглощается и усваивается живыми организмами, при этом возможно достижение как равновесного состояния – поступление и выведение вещества из организма осуществляется с одинаковой скоростью, так и аккумуляции (обогащения). Обогащение организмов химическими элементами или веществами по отношению к их содержанию в окружающей среде – одно из важнейших физиологических свойств живых организмов. Характер аккумуляции зависит от вида организма и природы химических соединений. Увеличение концентрации какого-либо вещества в организмах более высокого трофического уровня по отношению к более низкому называется экологическим обогащением.

Биоаккумуляция веществ в организмах происходит в основном в результате питания и определяется физико-химическими свойствами веществ. Аккумуляция вредных веществ и их миграция по пищевым цепям – нежелательный процесс для организмов высших трофических уровней. Чем дальше организм отстоит от начала трофической цепи питания, тем больше в его тканях накапливается стойких токсикантов [1].

Установлено, что живым организмам для поддержания нормальной жизнедеятельности необходимы определенные условия. Такие требования выработались в ходе развития вида и определяют его существование в условиях соответствующей экологической ниши. Постоянно находясь во взаимодействии с окружающей средой, живой организм испытывает на себе влияние внешних факторов. Существует разделение таких факторов на абиотические (климатические, эдафические, орографические, химические и др.) и биотические (фитогенные, зоогенные, антропогенные и др.).

Биоиндикаторы - организмы, наличие, количество или отличительные особенности развития, служащие параметрами естественного процесса, а также условия или антропогенные изменения среды обитания.

Основываясь на материалах исследований ученых разных стран, можно выделить следующие преимущества, которыми обладают биологические индикаторы:

- при постоянном антропогенном воздействии биологические индикаторы способны отвечать даже на относительно слабые воздействия благодаря наличию кумулятивного эффекта; ответные реакции появляются при накоплении определенных пороговых показателей суммарных нагрузок дозы;
- суммируют влияние всех без исключения биологически важных воздействий и отражают состояние окружающей среды в целом, включая ее загрязнение и другие антропогенные изменения;

- позволяют проводить исследования без регистрации химического и физического параметра, описывающего состояние окружающей среды;
- определяют скорость происходивших изменений;
- вскрывают направления развития окружающей природной среды;
- с их помощью становится возможным определение мест скопления в экологических системах различного рода загрязнений и ядов, а также возможных путей их попадания в организм человека вместе с пищей;
- позволяют определять степень вредности любых производимых человечеством веществ для природной среды и для него самого, при этом предоставляется возможность контролирования их действия.

В целях биоиндикации используются две формы отклика живых организмов - специфическая и неспецифическая.

Специфическая форма показывает, что возникающие изменения связаны с действием определенного фактора. При неспецифической биоиндикации разные антропогенные факторы вызывают одинаковые реакции.

Биологические индикаторы классифицируют также по типу ответной реакции на чувствительные и кумулятивные. В первом случае биоиндикаторы отвечают на воздействия существенными отклонениями от жизненных норм, а кумулятивные накапливают антропогенное воздействие, значительно превышающее нормальный уровень в окружающей среде, без видимых изменений.

В роле биоиндикаторов возможно использование представителей всех «царств» живой природы. Однако для данного метода не подходят организмы, поврежденные болезнями, вредителями и паразитами. Идеальный биоиндикатор должен отвечать следующим требованиям:

- свойственность данным условиям;
- высокая численность на исследуемой территории;
- продолжительное обитание в данном месте (в течение ряда лет) для возможности прослеживания динамики загрязнения;
- нахождение в условиях, подходящих для отбора проб;
- возможность проведения прямых анализов без первоначального концентрирования проб;
- наличие прямой связи между концентрациями загрязняющего вещества в организме-индикаторе и объектах исследования;
- возможность использования в естественных условиях его существования;
- короткий период онтогенеза для возможности отслеживания действия фактора на последующие поколения.

Однако зачастую отыскать какой-либо организм или группу организмов, способных удовлетворять всем перечисленным требованиям, не представляется возможным. Именно поэтому для биоиндикации используются широкий спектр групп – от микроорганизмов до рыб и млекопитающих. При индикации пресноводных экосистем излюбленным объектом служат животные макрозообентоса. Они отвечают многим требованиям к биологическим индикаторам, среди которых: повсеместная встречаемость, высокая численность,

относительно крупные размеры, удобство сбора и обработки, сочетание приуроченности к определенному биотопу с определенной подвижностью, достаточно продолжительный срок жизни, чтобы аккумулировать загрязняющие вещества за длительный период. Бентосные организмы, как правило, не являются хозяйственно ценными или уникальными объектами, поэтому изъятие их из водоема в исследовательских целях не наносит ущерб его экосистеме [2].

В результате определенного физического или химического воздействия ответная реакция биологического индикатора должна быть четко выражена, то есть специфична, легко определяться визуально или при помощи приборов. Однако для выбора организма-индикатора недостаточно выше перечисленных критериев. Необходимо также учитывать экономическую сторону и характер распространения конкретного организма. Целесообразно отбирать широко распространенные на исследуемом участке виды и не занесенные в «Красную книгу». Помимо бактерий, водорослей, высших растений, беспозвоночных животных и млекопитающих в качестве биологических индикаторов могут быть использованы также пыльца растений, хвоя сосны обыкновенной и др.

Как правило, для более точного определения содержания в природной среде загрязняющего вещества неизвестного химического состава применяют ряд объектов различных групп сообществ. При введении каждого последующего объекта эффективность исследования возрастает. Однако бесконечно расширять набор объектов для использования в такой оценке не считается целесообразным.

Для биоиндикации следует отбирать сообщества с наибольшей чувствительностью, характеризующийся максимальной скоростью отклика и выраженностью параметров. Например, в водных экосистемах наиболее чувствительными являются планктонные сообщества. Они быстро отвечают на изменения окружающей среды из-за короткого жизненного цикла и высокими скоростями воспроизводства. Бентосные сообщества, где организмы имеют достаточно длинный жизненный цикл, более консервативны. Перестройки происходят в них при продолжительном хроническом негативном воздействии, которые приводят к необратимым последствиям.

Не менее значимыми характеристиками всякого биоиндикатора считается его достоверность и значимость.

Достоверность - это степень сопряженности индикатора с объектом индикации. Абсолютно достоверным считается индикатор, которому объект индикации соответствует в 100 % случаев. Для определения показателя достоверности берут конкретное число эталонных участков, где обязательно имеется биоиндикатор. Встречаются площадки, где биоиндикатор присутствует вместе с объектом индикации. Процентное соотношение таких площадок и площадок с биоиндикатором, но без объекта индикации служит количественным показателем достоверности биоиндикатора. Если сопряженность превышает 90 %, а показатель достоверности свыше 9, то биоиндикатор считается надежным. Удовлетворительным биоиндикатор является в том случае, если сопряженность составляет 75-90 %, а показатель достоверности находится в пределах 3-9. Сомнительным индикатор считается, когда сопряженность равен 60-75 %, а

показатель достоверности составляет 1,5-3. Когда сопряженность менее 60 %, а показатель достоверности менее 1,5 индикация невозможна. Показатель достоверности еще не дает полного представления о практической значимости того или иного индикатора. Например, если растение считается абсолютным индикатором, однако редко встречается в природе, то его практическое значение ограничено. Поэтому для индикаторов вводится показатель значимости, который дает представление о том, насколько часто индикатор встречается вместе с объектом индикации. За 100 % принимается количество эталонных участков с объектом индикации. Значимость выражается отношением количества эталонных участков, где объект индикации присутствует вместе с индикатором, к общему количеству эталонных участков с объектом индикации.

Помимо вышеперечисленных к методам биоиндикации можно отнести выявление на исследуемой территории редких исчезающих видов. Список таких организмов, по сути, является набором индикаторных видов, наиболее чувствительных к антропогенному воздействию [3].

Другим не менее распространенным методом биоиндикации является метод эталонов. Суть его заключается в сравнении исследуемых экосистем с какой-либо фоновой, принятой за образец (эталон) по интересующим показателям. Метод особенно часто применяется при индикации загрязнений, когда сравнение ведется с природными показателями и характеристиками, не затронутыми антропогенным воздействием [4].

1.2 Общие сведения о сапропелях

Сапропели являются сложными органическими, органоминеральными комплексами веществ, формируемые в результате биохимических, микробиологических, а также механических процессов из образовавшихся остатков отмирающей растительности и организмов животного происхождения, а также органические и минеральные примеси привносимые в водоемы с благоприятной от торфа тонкой структурой и имеет менее высокое содержание органического вещества.

Сапропельные отложения являются одним из характерных образований периода галоцена - самого молодого геологической эпохи, и в них в свою очередь отчетливо отобразилось становление геологических и климатических условий, изменение ландшафта, растительного покрова уже после освобождения земного покрова от ледника.

Основополагающим процессом в образование сапропелей является процесс разложения исходных растительных и животных органических материалов, происходящий в основном с помощью микроорганизмов; а также синтеза последними все новыми соединениями, необходимые для собственного процесса жизнедеятельности, которые, также как и питательные вещества их метаболизма, остаются в формирующейся залежи сапропели.

Весь механизм точного превращения, протекающего при изменении изначального биологического материала непосредственно в сапропель до наших

дней остается неполноценно изученным. В свою очередь исключением являются механизмы биохимические процессы перехода жиров и белков, входящие в составы водорослей. Концентрация водорослей гидролизуются с образованием жирных кислот, которые частично полимеризуются до циклических кислот, затем декарбоксилирующихся до углеводов. В свою очередь иные части жирных кислот переходят в углеводороды и кетоны без процесса полимеризации. При гидролизе белковые вещества образуют смесь аминокислот, декарбоксилирующихся под процессами гнилостных бактерий; протекающие процессы дезаминирования и восстановления аминокислот в жирные кислоты, окисления в альдегиды, разрушения под действиями бактерий, взаимодействия с углеводами. Аминокислоты возможно рассматривать также как возможного предупреждения циклического кетона и гетероциклического азотсодержащего соединения в процессе конденсации с альдегидами и оксипроизводными. Основная роль относится к макрорастениям с существенными содержаниями углеводов [5].

1.2.1 Минеральный состав органического вещества сапропелей

В зависимости от содержания различных компонентов в органической массе сапропеля определяются наиболее оптимальные направления практического использования этого полезного ископаемого.

Сапропели представляют собой сложные органические, органоминеральные и минеральные комплексы веществ, формирующиеся в результате биологических, микробиологических, физико-химических и механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоемы водой и ветром органических и минеральных примесей. В естественном состоянии сапропели - это многокомпонентные полидисперсные системы, верхний слой которых седиментационно неустойчив, характеризуется высоким влагосодержанием (20- 25 кг/кг) и активно протекающими биохимическими процессами. В результате седиментации частицы сапропеля образуют структурированный осадок. Минерализация и последующее консолидационное уплотнение нижних слоев приводят к образованию осадка пластичной или даже полутвердой и твердой консистенции.

Выделены три характерные консистенции залежей сапропеля: текучая, пластичная и полутвердая. Преобладающими видами консистенций сапропелевых отложений являются: жидко - и вязкотекучая (около 90 % от объема всех сапропелей), пластичная - 9 % и полутвердая - 1 %.

Содержание в сапропелях большого количества ОВ, определяющего высокую гидрофильность материала, существенно влияет на граничные показатели пластичности. Основную категорию удерживаемой сапропелями воды (до 70- 80 % от полной влагоемкости) составляет слабосвязанная вода макропор (капиллярная вода); 12- 15 % приходится на долю воды, иммобилизованной

внутри рыхлых агрегатов; 8- 15 % содержится физико-химически связанной воды, из них 3- 5 % - прочносвязанной.

Химический состав воды озерных отложений отличается более высокой общей минерализацией по сравнению с соответствующей озерной водой, повышенным содержанием азота, свободных и редуцирующих веществ, а также отдельных микроэлементов (мель, никель, бор, цинк и др.).

Сапропели различных месторождений сильно отличаются по количественному содержанию и составу неорганических веществ.

Содержание зольных элементов первой группы в сапропелях по отношению к общей зольности в кремнеземистых сапропелях достигает 45 %, в карбонатных – 14 % и органических – 10 %. Основными минералами в сапропелях кремнеземистого типа являются кварц, мазовые шпаты, глинисто – железистые комплексы; карбонатного - карбонаты, фосфаты железа, глинисто-железисто-карбонатные комплексы. Содержание неорганических компонентов второй группы (суммарное содержание подвижных форм SiO_2CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , K_2O) по отношению к общей зольности в сапропелях кремнеземистого типа достигает 8 %, в карбонатных – 12,2 % и в органических – 4,5 %. Одновременно с глинами в сапропелях накапливаются сера, фосфор и кальций. Это свидетельствует об аккумуляции сапропелями продуктов разложения ОВ. Некоторое увеличение кремния в сапропеле очевидно связан с участием диатомовых водорослей в образовании сапропелем, с речным минеральным стоком и золовым привносом. Малое содержание алюминия можно объяснить небольшим количеством этого элемента в живых организмах.

Органическую часть сапропелем обычно характеризуют групповым и цементным химическими составами (битумы, легкогидролизуемые гуминовые вещества, целлюлоза, лигнин и др.) Содержание гуминовых кислот в сапропелях изменяется в широком диапазоне – от 6,7 до 71,2 % на ОВ. Причем более половины от общего содержания гуминовых веществ представлено гуминовыми кислотами (ГК), которым принадлежит важная роль в накоплении многих макро- и микроэлементов, взаимодействующих с ГК при образовании комплексных соединений. Содержание и структура гуаминовых кислот во многом определяются такими важными свойствами сапропелей, как биологическая активность, биохимическая устойчивость, бальнеологическая ценность, клеящая способность и др.

Легкогидролизуемых веществ (ЛГ) в сапропелях содержится от 6 до 54 % Наличие в составе ЛГ важных в биоэнергетическом отношении компонентой (аминокислот и углеводов) свидетельствует о высоких потенциальных возможностях сапропелей в биохимических процессах.

Отложение и накопление илов в виде сапропелей – процесс очень медленный. Установлено, что за сезон откладывается слой ила около одного миллиметра. Для озерных отложений характерна слоистость (годовой слой), которая хорошо различается в обнажениях. Накопившиеся иловые отложения со временем изменяются по физико-химическому составу и строению. Они подвергаются воздействию макро- и микроорганизмов, населяющих дно. Этот верхний слой,

наиболее биологически активный, был в свое время выделен лимнологами и назван пелогеном с интенсивно развитой животной и растительной жизнью. Организмы пелогена измельчают илы, уплотняют и частично преобразуют их, а после отмирания пополняют отложения своими телами. Бактерии в илах производят наиболее глубокие химические изменения. Гнилостные бактерии разрушают белки до азотистых соединений, накапливающихся в илах, железобактерии концентрируют железо и способствуют накоплению озерных руд. Наиболее интенсивно бактериальные процессы протекают в слое 0,2–0,6 м. Численность бактериального населения составляет до 6–10 единиц на 1 г ила. Их суммарный вес составляет 2–8 % от веса ОВ ила.

В пелогене выделяется слой, названный микрозоной: микрозоны превращения и нарастания, биогенные по происхождению, и микрозона осадения, по происхождению минерогенная. Состав микрозон зависит от типа водоема, в особенности от литологии, биологии и физико-химии иловых отложений. Формирование биогенных микрозон связано с жизнедеятельностью микробов [6].

1.3 Макрофиты

К автотрофным организмам водоемов относятся макрофиты, продуцирующие органическое вещество. Макрофиты представлены водными цветковыми растениями и некоторыми высшими водорослями. Качественные и количественные составы макрофитов плотно связаны с основными экологическими условиями водоемов, устройства их котловины, химическими составами воды, характеристиками донного отложения и др. Простираясь на прибрежной зоне, никто иной как макрофиты впитывают в себя и усваивают основной поток сбросов биогенных веществ с водосбора. В этом случае растения находящиеся в прибрежной зоне в определенной степени служат регуляторами расхода питательного элемента и проникновения их в пелагиальную зону озера.

Зона ареала распространения, а именно глубина на которой произрастают водные растения зависит, от глубины просачивания солнечного луча. При среднестатистической глубине 3–4 м непосредственно у прозрачного водоема они произрастают до 7–8 м, образуют группы формации растительного: водно-болотного, воздушно-водного (полупогруженного), с плавающей на поверхности листвой, погруженного типа. Хорошо выраженные полосы, групп формаций, на разных глубинах образуются параллельно береговой линии.

Биологический мониторинг – подсистема экологического мониторинга. Это постоянная служба слежения за состоянием и уровнем антропогенных изменений растительного и животного мира, прежде всего в местах особенно интенсивного хозяйственного использования биоты. Данная подсистема также включает в себя и методы контроля окружающей среды с использованием биологических объектов (биоиндикаторы, биологические тест-системы, биосенсоры).

Гидрологические и термические режимы, специфику химизма, трофический статус, характер и степень загрязнений, возраст показывает растительность

водоема. Отдельные виды и сообщества макрофитов можно использовать в качестве биологических индикаторов [7].

При рассмотрении макрофитов, как объектов исследования, то они имеют ряд достоинств, в сравнении с другими обитателями водоемов. В первую очередь они являются крупными растениями, что позволяет их наблюдать невооруженным глазом и сравнительно легко поддающиеся определению. Уже при первом визуальном обследовании растительности можно сделать предварительные заключения о состоянии водоема. Более того, водные макрофиты являются консерваторами по отношению к коротким периодам, флуктуационным изменениям среды, несмотря на это выраженные преобразования растительности в течение нескольких лет способны являться свидетельством о трансформации экосистемы. Именно поэтому макрофиты рассматриваются как хороший объект для многолетнего наблюдения.

Индикаторные свойства отдельных видов довольно широко освещены в литературе. По присутствию или отсутствию тех или иных видов макрофитов можно диагностировать степень эвтрофирования водоема, присутствие каких-либо загрязнителей. Однако только применение видов – индикаторов не способно предоставить полноценной характеристики процессов, происходящих в водоеме.

Оценки состояний окружающих сред по изменениям параметров, характеризующих растительность в целом, является более полной и достоверной, поэтому целесообразно в качестве индикаторных признаков использовать комплексные характеристики растительности – флористический состав, синтаксономический состав сообществ, их видовую структуру (состав и соотношение представителей различных видов), экобиоморфологическую структуру (состав и соотношение жизненных форм), пространственную структуру (закономерности распределения видов и их сообществ в водоеме) и другие.

Именно поэтому, растительность относящаяся к макрофитам является одной из самых перспективных объектов биологического мониторинга. Южный Урал, где имеется множество разнотипных озер, как относительно ненарушенных, так и подверженных в той или иной степени антропогенному воздействию, представляет удобный полигон для создания сети фитомониторинга (оценки, состояния по ботаническим признакам) водных экосистем. Для этого необходимо исследовать растительность эталонных водоемов в сравнении с растительностью антропогенно-нарушенных. Многолетний ряд наблюдений на заповедных водоемах и их типологических аналогах на сопредельных территориях позволят выявить черты как естественной, так и антропогенной динамики сообществ макрофитов, определить оптимальные параметры для оценки состояния водоемов. На этой основе возможно построение экологических прогнозов. Все это, в конечном итоге поможет разработке мер по охране водоемов и рационализации их использования [8].

Биологический мониторинг – один из важнейших компонентов экологического мониторинга наряду с химическим, медицинским, радиационным, однако разработан он в наименьшей степени. В связи с этим, представляется необходимым углубленное изучение биологических объектов на различном

уровне организации живой материи (молекулярном, клеточном, популяционно-видовом, биоценотическом) с целью оценки их индикаторных свойств и возможности включения в сеть мониторинга. При этом, учитывая большое количество и многообразие типов водоемов на Южном Урале, с одной стороны, и остроту проблемы их антропогенной деградации, с другой стороны, нельзя обойти вниманием различные группы гидробионтов – живую составляющую водных экосистем. Немаловажно и то, что в регионе имеется возможность сравнивать динамику водоемов под воздействием разнообразных антропогенных факторов с естественной динамикой относительно ненарушенных озер на охраняемых территориях, в частности, в Ильменском государственном заповеднике.

Одной из самых перспективных групп для фитомониторинга (оценки состояния природной среды по ботаническим признакам), которой в регионе уделялось недостаточно внимания, являются озерные макрофиты, представленные крупными водорослями, мхами и сосудистыми растениями, способные нормально развиваться в условиях водных сред и избыточных увлажнениях и обитающих как в воде, так и в прибрежной зоне, относящиеся к экосистемам озера [9].

Большую роль в фитомониторинге играют отдельные виды – индикаторы, но к сожалению при использовании только их не возможно предоставить полноценной характеристики всех процессов в водоеме. В связи с тем, что большое разнообразие макрофитов произрастают на огромной площади географического ареала В виду того, что большое количество видов макрофитов имеют большой географический ареал и обладают не менее широким параметром условий местообитания, в разных физико-географических регионах, то данные присущие неоднозначное индикационное значение (примером является указывание на различный трофический статус водоема). Кроме того, отдельные виды имеют различную норму реакции на внешние воздействия, и для выявления разных по характеру и воздействиям требуются разные наборы видов – индикаторов, которые по тем или иным причинам могут отсутствовать в реальном водоеме. Тем более реакции на внешних воздействиях на первых этапах способны проявляется не в изменениях обилии или жизненного вида, а на тонком уровне, трудноуловимого физиологического механизма. Все что касается растительного сообщества, да и сообщества живых организмов, то им присущие так называемыми «эмерджентными» свойствами, то есть свойствам систем, в свою очередь, не принадлежащая ни одному из различных ее компонентов не принадлежащими ни одному из ее компонентов, в данной ситуации – отдельного вида. Оценивание состояний окружающих нас сред по изменению различных параметров, характеризует сообщества в целом, не имеется ограничения выявленных для вида – индикаторов, в связи с этим, выявлен наиболее достоверным. Вывод напрашивается сам, что логичнее и более точно будет использование в качестве индикаторного признака использовать комплекс характеристик растительного сообщества.

Таким образом, исследования показали, что в качестве универсальных показателей динамики водоема можно использовать состав растительных сообществ водоема, их видовую, экобиоморфологическую, пространственную структуру. Это относится не только к естественной динамике. Данные характеристики с учетом индикаторных свойств отдельных видов могут быть применены и для выявления антропогенных изменений: эвтрофирования, характера и уровня разнообразных химических загрязнений, степени рекреационной нагрузки и т. д. Оценка состояния и уровня деградации растительных сообществ должна проводиться в сравнении с участками характерной для данного природного района естественной растительности, мало затронутой воздействием человека. Поэтому на первом этапе необходимо создать сеть эталонных участков в характерных фитоценозах, представляющих основные группы растительных формаций на охраняемых территориях, а в дальнейшем – в их аналогах на территориях, подверженных антропогенному воздействию. Периодическая инвентаризация сообществ (в первые три года – ежегодно, затем – через 3–5 лет в случае отсутствия каких-либо резких изменений) позволит выявить закономерности их динамики, проследить взаимосвязь изменений макрофитной растительности с процессами, происходящими в экосистемах и, в дальнейшем, прогнозировать их состояние и разрабатывать меры по рациональному использованию водных ресурсов. Особый эффект может дать координация фитомониторинга водоемов с другими гидробиологическими наблюдениями, а также с гидрохимическими исследованиями [10].

1.4. Физико-географическая характеристика Ильменского заповедника

Ильменский государственный заповедник им. В. И. Ленина Челябинского научного центра УрО РАН – старейшее научно-исследовательское учреждение в составе Уральского отделения РАН, один из первых заповедников в России. Был организован в соответствии с декретом СНК РСФСР 14.05.1920; в 1935 году преобразован в комплексный с целью сохранения и изучения минеральных богатств, флоры и фауны Южного Урала: в 1951 году вошел в состав Российской академии наук. Являются уникальным минералогическим объектом и участком биосферы, представляющим ландшафтный комплекс восточного макросклона Уральского хребта. Площадь заповедника составляет 303,8 км², из которых около 9 % представлено акваториями, основную часть которых составляют озера. На территории заповедника находятся 16 крупных и 14 мелких озер и озеровидных водоемов.

Наиболее ценной считается научная и природоохранная значимость Ильменских гор как геологического и минералогического объекта общемирового значения. Этим задачам подчинена организационная структура заповедника, представленная тремя основными подразделениями – отделом охраны, биологическим отделом и отделом естественно-научного музея [11].

На территории заповедника заложено около 400 копей, где установлено свыше 70 горных пород, 268 видов и 94 разновидности минералов, из которых 16 впервые открыты в Ильменах.

Растительный покров представлен преимущественно различными типами сосново-березовых лесов, занимающий 85 % территории. В своеобразной по составу и генезису флоре сосудистых растений представлено: высших растений – 823, низших растений – более 270 видов. В Фауне позвоночных установлено 221 вид, видовая составляющая беспозвоночных животных составляет более чем в 10 тыс. видов.

Ильменогорский комплекс расположен в южной части Сысертско-Ильменогорского мегантиклинория Восточно-Уральского поднятия, имеет складчато-блоковое строение и сложен разнообразными по составу магматическими и метаморфическими породами: ультрабазитами, габброидами, гранитоидами, миаскитами, сиенитами, карбонатитами, амфиболитами, кварцитами, кристаллическими сланцами. Обилие горных пород обусловлено многосложной и продолжительной историей становления Ильменогорского комплекса.

Наиболее сильный практический и научно-исследовательский интерес вызван пегматитовыми жилами (гранитными, сиенитовыми, миаскитовыми), в которых встречаются топаз, аквамарин, фенакит, циркон, сапфир, турмалин, амазонит, различные редкометалльные минералы.

В геоботаническом отношении территория заповедника принадлежит к южно-таежной лесной зоне, к подзоне сосново-березовых лесов, которая на западе примыкает к темнохвойным лесам водораздельных хребтов, а на востоке - к лесостепи зауральского пенеплена. Особенность зонально-географического положения, пересеченный рельеф, разнообразие горных пород, пестрота почвенного покрова и обусловленность высоким флористическим богатством и разнообразием растительного сообщества в данного региона. Известно, что 85 % территории заповедной зоны является ареалом леса. Примерно 55 % лесов представлены сосной обыкновенной, 40 % березой повислой. Здесь насчитывается свыше 900 видов плаунов, хвощей, папоротников, голосеменных и цветковых растений. Выделено около 20 эндемичных видов растений, практически все эндемики являются редкими, исчезающими видами и нуждающиеся в охране. Примером является самая редкая для данной территории орхидея - башмачок крупноцветный и еще два представителя башмачков внесены в Красную книгу - крапчатый и венерин.

Почвенное разнообразие, микроклиматы, различные рельефы, умеренное увлажнение обеспечивают в данной природной лаборатории условия для обитания растений и животных, которые нашли для себя благоприятные среды не только представители флоры, но и фауны лесной зоны, но и степей [12].

Если произвести глубокие исследования и перепись всего видового разнообразия всех видов животных, обитающих в заповеднике, в том числе простейшие или одноклеточные, черви, моллюски, насекомые, паукообразные, ракообразные и иных беспозвоночных, а также и все виды позвоночных, то он

вместит в себя тысячи наименования организмов. Фауна позвоночных включает в себя 221 вид, количество беспозвоночных животных насчитывается не менее чем в 10 тыс. видов. Самым крупным животным в заповеднике является лось. Другим представителем семейств оленьих на территории заповедника, является представительница сибирской косули. Ее следы по встречаемости отмечают чаще, чем даже следы зайцев или белок. В случае рассмотрения крупного хищника представителями являются лиса, волк и рысь. Другие хищники, обитающие в заповеднике, относятся к семействам куньих. Из них самым крупным является барсук. Из здешних грызунов наибольшее количество наблюдается лесные виды: заяц-беляк и белка, ее «меньший брат» в полоску – бурундук, редко встречаемый ночной зверек – летяга, лесная мышь и полевки. Ильменский заповедник является базой для проведения биологических и экологических исследований. Здесь проводят учет растительного и животного мира, пополняя список уже изученных представителей, занимаются изучением взаимосвязей человека, общества и природ [13].

Озера восточного склона Южного Урала согласно М.А. Андреевой [14] весьма неоднобразны по гидрологическому и морфологическому показателю, подстилающей породе и типу грунта, температурным режимам и химизму вод. Такая разнородность объясняется многообразием типов ландшафтов. Тип ландшафта, в свою очередь, определяется строением геологического фундамента, характером рельефа, сочетанием гидротермических условий, типов почв и биогеоценозов. И.И. Великорецкая выделяет в регионе 5 групп озер, относящихся к следующим типам ландшафтов: 1 – южно-таежный низкогорный; 2 – южно-таежный предгорный; 3 – переходный от южно-таежного к лесостепному равнинный ландшафт на пенеппене; 4 – лесостепной ландшафт на третичной равнине; 5 – лесостепной ландшафт в пределах древней четвертичной долины.

Объектом исследований в данной работе являются озера Ильменской группы, названной так по положению в рельефе. Озера этой группы расположены в предгорно-низкогорной зоне восточного макросклона Южного Урала (Южно-Уральская физико-географическая область Уральской горной страны). Территории Ильменского заповедника располагаются в границах двух ландшафтных зон горной и предгорной. Заповедник занимает площадь 30380 га и протягивается с севера на юг на 41 км; ширина его от 5 км в северной части до 13 км в южной.

В горных районах преимущество крупная форма рельефа, крутые склоны. Преобладающие высоты от 300 до 747 м. Простираются с севера на юг хребты сложенные в основе щелочными породами: миаскитами, сиенитами с участием гнейсовидных амфиболитов. Распространенные породы, находящиеся в меридиональном направлении с снижением слоя на восток, на восточных склонах пронизаны многочисленными пегматитовыми жилами.

Основному хребту Ильменскому присуще четко выраженная слабоволнистая гребневая линия, отчетливо выражены изгибы и подошвы. Восточные склоны состоят из террасоподобных уступов, образовавшиеся в процессе выветриваний горной породы. На южных склонах гребня слабо разделен на ряд сопок,

отделенные друг от друга пологим седлом винам, а с запада и юго-запада острыми логами, чаще с скалистым склонам. Южная оконечность представляет пологие террасоподобные склоны. В северной части гребень заостренный, с крутым и обрывистым западным и с пологим, изборожденным эрозией восточным склоном.

Предгорья, отчетливо представлены только с восточной стороны, характеризующийся увалисто-холмистым рельефами и преобладаниями в составе пород гранитного магматита. Невысокие пики меняются с озерными котловинами.

Ильменские озера принадлежат к бассейну реки Миасс, протекающая по западной границы Ильменского заповедника и за его пределами. К гидросети заповедника относятся больше 30 крупных и мелких озер, составляющих примерно 9 % площадь заповедника, большое количество ручьев и небольших рек, болот, родников и других источников. Ильменская группа озер расположена в границах низкогорных и предгорных зон на высоте 270- 375 м над уровнем моря и простираются рядом повдоль меридионально-ориентированного горного хребта. Всем им присуще составляющая тектонического происхождения, несмотря на то, что они располагаются на различной стадии развития. Именно поэтому, для части из них свойственно сложные строения котловинных лож, значительная глубина, не плавная береговая линия, крутой каменистый берег, для иных сглаженная береговая линия, блюдцеобразная котловина, небольшая глубина.

По гидрологическому режиму озера Ильменской группы относятся к проточно-сточным и сточным, им свойственна малая проточность и преимущественно грунтовое питание. Проточность озер периодична, что объясняется колебанием уровня воды. Достаточный промывной режим и выщелоченность подстилающих пород обусловили низкий уровень минерализации воды 130- 220 мг/л. Для анионных составов характерным является преобладания гидрокарбонатных ионов, в том числе катионов ионов кальция и магния, нахождения иона щелочного металла. Все озера данной группы бедны минеральными соединениями железа, фосфора, азота.

По термическому режиму все озера данной группы разделяются на три типа:

- озера с четко представленным разделением на термические зоны, с отчетливо представленными температурными скачками, с холодной придонной массой;
- мелководные озера, прогреваемые до дна, практически гомотермические;
- переходный тип озер, где в летний период характерно вертикальные термические градиенты со слоями температурных скачков, нижние границы которых обычно не четкие.

Прозрачность вод колеблется от 1,5 м в летний период до 9,5 м в зимний, причем у глубоких озер она намного больше. Ледовый режим озер различен. Зафиксирован на озерах сковывание льдом с конца октября – начале ноября. Схождения льда полностью происходит в конце апреля – начале мая и продолжается 150- 180 дней.

На больших по площади и глубоких озерах фаза ледообразования начинается на полторы-две недели позднее, чем на более меньших, период же их очищение от ледяного покрова разнится всего лишь на 1-5 дней. Наибольшая толщина ледового покрова в зимы не минимальным количеством зафиксированных осадков составляет 1,2 м.

Характеристика озера Ильменское:

- площадь зеркала: 4,56 км²;
- береговая линия: длина – 9,9 км, коэффициент развития – 1,2;
- высота над уровнем моря: 331,4 м;
- глубина: средняя – 2,8 м, максимальная – 6,1 м.

Расположено на южной границе Ильменского заповедника и находится на административной территории г. Миасса. Котловина озера Ильменское относится к эрозионно-тектоническому типу, при этом озерная котловина имеет продолговатую форму. Заповедной является только небольшая часть юго-восточного побережья. На западном берегу озера расположены две базы отдыха, на северном – жилой поселок и нефтебаза.

1.5 Постановка цели и задач исследования

В процессе изучения литературного обзора было установлено, что вопросы взаимосвязи эколого-геохимических особенностей малоисследованны, не проводилось комплексного исследования озера Ильменское.

Целью данной работы является получение данных которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве фоновых для биоиндикационных исследований озер Южного Урала.

В связи с поставленной целью задачами являются:

- осуществить сбор и подготовку проб;
- изучить методом рентгенофлуоресцентного анализа состав раковин, мягких тканей моллюсков, донных отложений и макрофитов;
- произвести физико-химический анализ показателей качества воды озера;
- проанализировать полученные данные.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Обоснование точек пробоотбора

Для исследования озера Ильменское было проведено изучение состояния прибрежной полосы, что позволило обосновать выбор контрольных станций для отбора проб. Одно из главных условий выбора места пробоотбора – оно должно быть наиболее типичным для данного водного объекта.

Выбор точек обоснован также определением степени антропогенной и рекреационной нагрузки на прибрежные зоны озера, так как состояние водоема, в первую очередь связано с той рекреационной нагрузкой, которую оно испытывает в этих участках. Немалая роль в выборе точек принадлежит растительным и животным организмам, которые обитают в данных условиях. Именно опираясь на видовое разнообразие представленное в водоеме, можно определить данные, которые в последующем послужат эталоном водоема, что и являлось основной целью наших исследований. В результате обследования прибрежной полосы озера Ильменское было установлено 9 мест отбора проб, указанные на рисунке 1.



Рисунок 1 – Карта-схема точек пробоотбора

2.2 Методика проведения физико-химического анализа воды

Спектрофотометрический анализ. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. Объектом спектрофотометрических измерений

являются, главным образом, растворы. Спектрофотометрический метод, будучи абсорбционным, основан на измерении поглощения света. Его чаще всего измеряют путем сравнения интенсивностей света внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него.

Отметим, что изменение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (в частности, растворителя), а также рассеянием, отражением и т.д. Для того, чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно скомпенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого). Фотометрируемый раствор помещают в кювету - сосуд с плоскими параллельными прозрачными гранями. Раствор сравнения и фотометрируемый раствор помещают в кюветы одинаковой толщины. Светопоглощение измеряют по двух- или однолучевой схеме. При двухлучевой схеме световой поток источника делят на два потока равной интенсивности и пропускают один из них через фотометрируемый раствор, а второй - через раствор сравнения. Величину светопоглощения находят сравнением интенсивностей потоков на выходе из обоих растворов. При однолучевой схеме раствор сравнения и фотометрируемый раствор устанавливают на пути потока поочередно.

В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения - кюветой сравнения; обе эти кюветы должны быть по возможности идентичными. Важное требование к кюветам - прозрачность в области спектра, в которое ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы делают из стекла, а ультрафиолетовой - из кварца. Кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими. На грани кюветы указывают расстояние между внутренними стенками. Обычно каждый оптический прибор снабжен набором кювет толщиной от 0,5 до 5 см (при работе на спектрофотометрах наиболее употребляемые кварцевые кюветы толщиной 1 см).

Титриметрический метод. Методы, основанные на титровании, считаются наиболее важными в количественном анализе. Титрование осуществляется путем измерения стандартного раствора, т.е. раствора точно известной концентрации, необходимого для проведения реакции (достижения точки эквивалентности) с неизвестным количеством определяемого вещества. Стандартный раствор называется титрантом объем титранта, затраченного на титрование, тщательно измеряют с помощью бюретки. Определение основано на законе эквивалентов: по окончании реакции число эквивалентов одного реагента равно числу эквивалентов другого реагента. Эквивалент кислоты - это частица вещества, которая в данной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с

ним. Эквивалент окисляющегося вещества - это частица вещества, которая в данной реакции может присоединять или высвобождать один электрон. Следовательно, для того чтобы найти молярную массу эквивалентов, следует разделить молярную массу вещества на количество ионов водорода или на количество электронов, которые участвуют в реакции. Эквивалент вещества, принимающего участие в реакции комплексообразования, зависит от соотношения металла и лиганда.

Чтобы незамедлительно определить наступление точки эквивалентности, применяют специальные вещества - индикаторы, изменяющие в точке эквивалентности свой цвет. Например, при кислотно-основном титровании используются ярко окрашенные слабые кислоты либо основания. Поскольку их подбирают так, чтобы второе основание или кислота (индикатор) было более слабым, то оно и титруется кислотой после определяемого вещества. Помимо этого, и концентрация индикатора намного ниже. Об этом следует помнить и никогда не добавлять большое количество индикатора, иначе на его титрование будет расходоваться слишком большое количество титранта.

В окислительно-восстановительном титровании используют редокс-индикаторы. Они представляют собой ярко окрашенные вещества, которые меняют цвет при окислении или восстановлении. Каждый индикатор меняет свой цвет в конкретной области рН или области значений потенциалов. Их выбирают так, чтобы эти области были как можно ближе к точке эквивалентности.

Потенциометрия. Потенциометрия представляет собой метод определения концентраций веществ, основанный на измерении ЭДС обратимых гальванических элементов. На практике используют два аналитических метода: прямая потенциометрия (рН-метрия, ионометрия) и косвенная потенциометрия. В первом варианте (прямая потенциометрия) измеряют равновесный потенциал индикаторного электрода в анализируемом растворе, а затем используют полученное значение потенциала индикаторного электрода для вычисления концентрации анализируемого иона в растворе.

При потенциометрическом титровании происходит изменение активности химических веществ (в том числе и анализируемого иона), что приводит к изменению потенциала индикаторного электрода. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда, когда хотя бы один из компонентов реакции титрования является участником электродной реакции [15] рН-метрия. В настоящее время рН считается характеристикой активности ионов водорода. Для определения рН потенциометрическим методом составляют ячейку из стеклянного индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, которые погружают в один и тот же испытуемый раствор. При работе со стеклянным электродом используют метод градуировки электрода.

В методе ионометрии в качестве индикаторного используют ионоселективные электроды с подходящей электродной функцией, в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод (значительно реже - каломельный электрод). Широкое применение получили ионоселективные электроды: фторид-

селективный (F^- - селективный), нитрат-селективный (NO_3^- - селективный), калий-селективный (K^+ - селективный), газочувствительные электроды (определение аммиака NH_3 , сероводорода H_2S), ферментные электроды (определение мочевины, глюкозы).

Определение растворенного кислорода в воде. Определение проводят по методу Винклера. Метод Винклера представляет собой йодометрическое титрование, когда о концентрации O_2 судят по количеству выделившегося йода. Количество растворенного кислорода определяют в откалиброванных склянках емкостью 150-200 мл. Исследуемую воду налить так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха. Склянки взвесить на весах сначала пустые, потом заполненные водой. Разность двух взвешиваний равна весу воды в склянке. Содержание растворенного кислорода в пробе фиксируют, добавляя в склянки поочередно: 1-2 мл $MnCl_2$ и 1-2 мл щелочной смеси. Пипетки при этом опускают на дно. После фиксации склянку закрыть и перевернуть несколько раз. После добавления осадителей осадок отстоять 20 минут. После отстаивания пробы осадок растворить, добавляя 2-3 мл концентрированной HCl (кончик пипетки - под поверхностью раствора). Закрыть склянку пробкой и перемешать пробу до полного растворения осадка. Затем отобрать аликвоту 50 мл в коническую колбу и титровать раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтой окраски. После этого добавить 1-2 мл крахмала (появляется синяя окраска) и продолжить титровать тиосульфатом до полного обесцвечивания. Концентрацию растворенного кислорода рассчитывают по формуле:

$$O_2 = \frac{V \cdot N \cdot K \cdot 8 \cdot 1000}{V_1 - V_2}, \frac{мг}{л}, \quad (1)$$

где V - количество тиосульфата, пошедшего на титрование; N - нормальность тиосульфата; K - поправка на нормальность тиосульфата; 8 - эквивалентная масса кислорода; 1000 - пересчет на 1л пробы; V_1 - объем кислородной склянки, мл; V_2 - общий объем реактивов, прибавленных для фиксации кислорода, мл.

Определение окисляемости. Для проведения анализа в коническую термостойкую плоскодонную колбу емкостью 250 мл наливают 20 мл исследуемой и 80 мл дистиллированной воды, 5 мл разбавленной серной кислоты (1:3 по объему) и 10 мл 0,01 н раствора перманганата. В колбу вставляют небольшую воронку и кипятят жидкость в течение 10 мин (от начала кипячения).

К горячей окрашенной жидкости добавляют из бюретки 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты и горячий обесцвеченный раствор титруют 0,01 н раствором перманганата до слабо-розовой окраски. Окисляемость x рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 8 \cdot N \cdot 1000}{W}, \quad (2)$$

где V_1 - количество раствора перманганата калия, истраченного на титрование, мл; V_d - объем перманганата калия, необходимый для окисления дистиллированной воды; K - поправочный коэффициент нормальности перманганата калия; N - нормальность раствора перманганата калия; W - объем воды, взятой для анализа, мл; 8 - эквивалентная масса кислорода, 1000 - пересчет объема на 1 л.

Если раствор при кипячении обесцветился или побурел, необходимо повторить определение с разбавленной пробой. Определение повторяют и тогда, когда перманганата расходуется более 60 % добавленного количества. При титровании разбавленных проб не должно быть израсходовано менее 20 % добавленного перманганата.

Определение содержания ионов хлора. Содержание в воде ионов хлора определяют титрованием раствором нитрата серебра при наличии индикатора хромата калия K_2CrO_4 . Для проведения анализа необходимо отобрать цилиндром 100 мл исследуемой воды и внести в коническую колбу на 250 мл, прилить 1 мл 10 % раствора хромата калия и титровать раствором нитрата серебра до появления кирпично-красной окраски. Содержание ионов хлора (x) в исследуемой воде вычисляют по формуле:

$$x = \frac{V_1 \cdot N \cdot \mathcal{E} \cdot 1000}{V}, \quad (3)$$

где V_1 - объем титранта (азотнокислого серебра); N - нормальность раствора титранта; \mathcal{E} - эквивалент хлора (35,5); V - объем исследуемой воды, взятой на титрование, мл.

Определение содержания свободной углекислоты. Определение свободной углекислоты производится путем титрования ее едким натром в присутствии фенолфталеина. К 100 мл исследуемой воды прибавить 3-5 капель фенолфталеина и титровать 0,02 н раствором NaOH. Конец реакции определяется получением раствора с устойчивой бледно-розовой окраской, соответствующей стандартному раствору. Количество растворенной углекислоты вычисляется по формуле:

$$CO_2 = \frac{V_1 \cdot N \cdot 44 \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л} \quad (4)$$

где V_1 - объем раствора NaOH, идущий на титрование, мл; N - нормальность раствора; V - объем воды, взятой для титрования, мл.

Определение общей жесткости воды. Определение жесткости проводят комплексометрическим методом с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Титрование проводят в щелочной среде в присутствии индикатора (эриохром черный Т). Для анализа взять цилиндром 100мл пробы исследуемой воды (или меньшее количество при высокой жесткости, доводя объем до 100 мл дистиллированной водой), 5 мл буферного

раствора (рН=10) и 0,1-0,2 г индикатора. После перемешивания пробу оттитровать трилоном Б до перехода окраски из винно-красной до синей. Общую жесткость пробы x , мг-экв/л, вычисляют по формуле:

$$x = \frac{N \cdot V \cdot 1000}{100}, \quad (5)$$

где N - нормальность раствора трилона Б; V - количество раствора трилона Б, израсходованного на титрование, мл.

Определение кальциевой жесткости воды. Ион кальция в щелочной среде при рН выше 10 с мурексидом образует соединения, окрашенные в оранжево-розовый цвет. В этих условиях магний не титруется трилоном Б. Для определения в колбу отбирают цилиндром 100 мл пробы, содержащей не более 15 мг кальция или меньшее количество пробы, разбавленное до 100 мл дистиллированной водой. В коническую колбу емкостью 250 мл внести 100 мл исследуемой воды. Затем прибавить 2 мл 2 н раствора NaOH, на кончике ложечки внести в колбу немного сухого индикатора мурексида и медленно титровать 0,1 н раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от красной до лиловой. Расчет содержания иона Ca^{2+} в воде производят по формуле:

$$[Ca^{2+}] = \frac{V \cdot K \cdot N \cdot 1000}{W}, \quad (6)$$

где V - количество раствора трилона Б в мл, израсходованное на титрование; K - поправочный коэффициент к титру раствора трилона Б; N - нормальность раствора трилона Б; W - объем исследуемой воды в мл.

Определение магниевой жесткости воды. Магниевую жесткость определяют расчетным способом, вычитая результаты определения кальциевой жесткости из общей жесткости. Содержание ионов магния вычисляют по формуле:

$$[Mg^{2+}] = (A - B) \cdot L, \text{ мг/л} \quad (7)$$

Определение щелочности. Определение общей щелочности основано на реакции образования нейтральных солей при титровании воды соляной кислотой. К 100 мл исследуемой воды, отмеренной цилиндром в коническую колбу, прилить 2-3 капли фенолфталеина. Если окраска не появилась, то в ту же колбу добавить 2-3 капли метилоранжа и титровать 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски из соломенно-желтой в оранжевую.

Суммарное количество кислоты, пошедшее на титрование, и есть общая щелочность воды. Титрование нужно вести на белом фоне. Общую щелочность воды находят по формуле:

$$Що = \frac{N \cdot V \cdot 1000}{100}, \text{ мг - экв/л} \quad (8)$$

где V - количество кислоты, израсходованной на титрование 1000 мл воды, мл; N - нормальность раствора кислоты.

Определение температуры воды. Для анализа нижнюю часть термометра погрузить в воду и через пять минут произвести отсчет показаний по шкале термометра с точностью 0,1 °С. Мениск ртути должен находиться на уровне глаз. Отсчет температуры должен производиться без извлечения термометра из воды с точностью до 0,1 °С.

Определение содержания ионов аммония. Определение содержания в воде азотсодержащих веществ основано на образовании ими окрашенных соединений с различными реактивами. Метод основан на способности аммиака и ионов аммония образовывать окрашенное в желто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера в присутствии сегнетовой соли. При малых концентрациях аммиака в воде раствор окрашивается в желтый цвет, а при больших - появляется красно-бурый осадок. Для построения градуировочного графика приготовить рабочий раствор ионов аммония. Для этого 50 мл основного стандартного раствора разбавить до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе. В мерную колбу емкостью 50 мл отобрать аликвоту рабочего раствора ионов аммония (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл), разбавить до метки дистиллированной водой. Перелить в пронумерованные емкости. Так последовательно приготовить раствор сравнения (аликвота 0 мл) и 6 стандартных растворов. В отдельные две емкости отобрать по 50 мл анализируемой воды. Далее к каждому раствору добавить 1 мл раствора сегнетовой соли, перемешать, затем добавить 1 мл реактива Несслера и снова перемешать. Через 10 мин фотометрировать растворы относительно раствора сравнения при длине волны 400-425 нм и длине светопоглощающего слоя 3 см. Построить градуировочный график, определить по графику концентрацию ионии аммония в исследуемой воде. Произвести статистическую обработку и записать результат с доверительным интервалом.

Определение содержания нитритов. Наиболее простой способ определения содержания нитритов - определение с реактивом Грисса. Реактив Грисса представляет собой смесь растворов сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Эти растворы при отсутствии нитритов между собой не реагируют, а в их присутствии образуют соединение красно-фиолетового цвета. Причем интенсивность окраски пропорциональна концентрации нитрит-иона. Для построения градуировочного графика приготовить рабочий раствор нитрит-ионов. Для этого 1 мл основного стандартного раствора разбавить до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе.

В мерную колбу емкостью 50 мл отобрать аликвоту рабочего раствора нитрит-ионов (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 мл), разбавить до метки дистиллированной водой.

Перелить в пронумерованные емкости. Так последовательно приготовить раствор сравнения и 7 стандартных растворов. В отдельные две емкости отобрать по 50 мл анализируемой воды. Далее к каждому раствору добавить 2 мл реактива

Грисса и перемешать. После 40 мин выдержки при комнатной температуре (или 10 мин на водяной бане) фотометрировать растворы относительно раствора сравнения при длине волны 520 нм и длине светопоглощающего слоя 5 см. Построить градуировочный график, определить по графику концентрацию нитритов в исследуемой воде. Произвести статистическую обработку и записать результат с доверительным интервалом.

Определение содержания фосфатов. Для построения градуировочного графика приготовить II рабочий раствор фосфат-ионов. Для этого вначале нужно приготовить I рабочий раствор - 10 мл основного стандартного раствора довести до 1 л дистиллированной водой. Затем 50 мл I рабочего раствора разбавить до 250 мл дистиллированной водой в мерной колбе. В мерную колбу емкостью 50 мл отобрать аликвоту II рабочего раствора фосфат-ионов (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мл), разбавить до метки дистиллированной водой. Перелить в пронумерованные емкости. Так последовательно приготовить раствор сравнения (аликвота 0 мл) и 6 стандартных растворов. В отдельные две емкости отобрать по 50 мл анализируемой воды, профильтрованной через плотный бумажный фильтр «синяя лента»). Далее к каждому раствору добавить 1 мл молибденовокислого аммония (реактив I, кислый раствор), перемешать и через 5 мин внести 0,1 мл рабочего раствора двухлористого олова (2,5 мл основного раствора двухлористого олова разбавить до 10 мл дистиллированной водой). Через 10-15 мин фотометрировать растворы относительно раствора сравнения при длине волны 690-720 нм и длине светопоглощающего слоя 3 см. Построить градуировочный график, определить по графику концентрацию ортофосфатов в исследуемой воде. Произвести статистическую обработку и записать результат с доверительным интервалом.

Определение общего железа. Для построения градуировочного графика приготовить рабочий раствор ионов железа (III). Для этого 5 мл основного стандартного раствора разбавить до 50 мл дистиллированной водой в мерной колбе. В мерную колбу емкостью 50 мл отобрать аликвоту рабочего раствора ионов железа (III) (0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 2,0 мл), разбавить до метки дистиллированной водой. Перелить в пронумерованные емкости. Так последовательно приготовить раствор сравнения (аликвота 0 мл) и 6 стандартных растворов. В отдельные две емкости отобрать по 50 мл анализируемой воды. Далее к каждому раствору добавить 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл 10 %-го аммиака, тщательно перемешать растворы после прибавления каждого реактива. Через 10 мин фотометрировать растворы относительно раствора сравнения при длине волны 440 нм и длине светопоглощающего слоя 3 см.

Построить градуировочный график, определить по графику концентрацию железа общего в исследуемой воде. Произвести статистическую обработку и записать результат с доверительным интервалом.

Определение активной реакции воды (рН), окислительно-восстановительного потенциала (Eh), электропроводности, солесодержания, содержания нитратов и ионов калия. Для определения применяют электролитический метод. Этот метод основан на применении электродов, потенциал которых зависит от концентрации

ионов водорода в исследуемом растворе. Определение потенциала электрода производят, измеряя электродвижущую силу (Е) концентрационной цепи, состоящей из стандартного электрода с постоянным потенциалом и исследуемого с неизвестным потенциалом, зависящим от концентрации водородных ионов в исследуемом растворе [16].

2.3 Определение физико-химических показателей воды

Отбор проб воды для определения физико-химических параметров и гидрохимического анализа осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000. Температуру воды (Т_W, °С) измеряли с использованием ртутного термометра. Растворенный кислород (DO, мг/л) определяли титриметрическим методом Винклера. Насыщаемость кислородом (Р %) рассчитывали, исходя из табличных значений равновесного содержания кислорода при соответствующих температурах.

Химико-аналитические исследования проб воды в каждой точке производили в лаборатории согласно стандартным методикам (табл. 1). Для спектрофотометрических исследований был использован фотоколориметр КФК-3. Для потенциометрических и кондуктометрических измерений использовали портативные Мультитест ИПЛ и Мультитест КСЛ соответственно.

Таблица 1 – Химические показатели качества воды, используемые обозначения и методы определения

Химический показатель	Код	Метод
Показатель кислотности	pH	Потенциометрически
Окислительно-восстановительный потенциал (мВ)	Eh	Потенциометрически
Электропроводность (мкСм/см)	COND	Кондуктометрически
Солесодержание в пересчете на NaCl (мг/л)	SALIN	Кондуктометрически
Азот аммонийный (мг/л)	NH ₄ ⁺	Спектрофотометрически с реактивом Несслера при длине волны 440 нм согласно ГОСТ Р 14.1:2.1-95
Азот нитратов(мг/л)	NO ₃ ⁻	Потенциометрически с нитратселективным электродом
Азот нитритов(мг/л)	NO ₂ ⁻	Спектрофотометрически с реактивом Грисса при длине волны 520 нм согласно ГОСТ Р 14.1:2.3-95)
Фосфор ортофосфатов(мг/л)	PO ₄ ³⁻	Спектрофотометрически с молибдатом аммония при длине волны 690 нм согласно ГОСТ Р 4.1:2.112-97

Продолжение таблицы 1

Хлориды (мг/л)	Cl ⁻	Потенциометрически с хлоридселективным электродом
Натрий (мг/л)	Na ⁺	Потенциометрически с натрийселективным электродом
Калий (мг/л)	K ⁺	Потенциометрически с калийселективным электродом
Бикарбонаты (мг/л)	HCO ₃ ⁻	Расчетно из значений рН, щелочности (определялась титрованием 0,1 Н соляной кислотой с метиловым оранжевым)
Сульфаты (мг/л)	SO ₄ ²⁻	Расчетно по разности суммы катионов и анионов с учетом мг-экв/л
Растворенный углекислый газ (мг/л)	CO ₂	Титрованием гидроксидом натрия с фенолфталеином
Жесткость общая (ммоль/л)	Н	Титрованием трилоном Б с хромогеном черным, согласно ГОСТ Р 52407-2005
Жесткость кальциевая (мг/л)	Ca ²⁺	Титрованием трилоном Б с мурексидом
Магний (мг/л)	Mg ²⁺	Расчетно по разности общей и кальциевой
Содержание железаобщего (мг/л)	Fe	Спектрофотометрически с сульфосалициловой кислотой при длине волны 440 нм согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50-96
Перманганатнаяокисляемость (мг О ₂ /л)	[O]	Титриметрическиперманганатом калия в кислой среде по методу Кубелясогласно ГОСТР 14.1:2:4.154-99
Неорганический растворенный азот (мг/л)	DIN	Расчетно
Соотношение N/P	N/P	Расчетно
Соотношение Ca ²⁺ +Mg ²⁺ /Na ⁺ +K ⁺	Ca+Mg/Na+K	Расчетно
Соотношение HCO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ +Cl ⁻	HCO ₃ /SO ₄ +Cl	Расчетно

В таблице 2 представлены физико-химические показатели качества воды озера Ильменское. Воды являются пресными, солесодержание 114–123 мг/л. Исследованные озера имеют гидрокарбонатный гидрохимический тип вод кальциевой группы. По показателю кислотности воды слабо-щелочного типа, рН составляет 8,16–8,88.

Насыщаемость воды кислородом высокая – 76,2–98,6 %. Отметим, что несмотря на такие высокие значения содержания кислорода, для озера Ильменское характерны высокие значения окисляемости, которая достигает 28 мгО₂/л. Согласно же предыдущим исследованиям [17].

Озеро Ильменское относится к мезотрофному типу. Такие аномально высокие значения окисляемости связаны с характерными для июня – июля 2015 года погодными условиями. В результате затяжных дождей уровень воды в озере поднялся. Юго-западная часть озера заболочена, с сплавинами по береговой

линии, переходящими в болото. От болота озеро отделено грядой. В этом году уровень воды поднялся выше гряды, которая является водоразделом, и в озерную воду попала болотная. Этим же объясняются повышенные значения аммонийного азота.

Таблица 2 – Физико-химические показатели воды

Код показателя	Стации								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TW	18	15	17	19	18	22	21	20	19
DO	7,2	7,84	7,52	7,68	7,2	8,64	8,32	8,24	8,12
P%	76,2	77,8	77,9	82,9	76,2	98,6	93,5	98,4	91,2
pH	8,16	8,24	8,23	8,46	8,62	8,88	8,85	8,65	8,71
Eh	271	274	213	249	256,2	248,5	226,7	237,7	218,5
COND	21,83	21,53	21,72	22,59	23,22	23,22	21,66	23,18	21,12
SALIN	115	114	115	120	123	123	114	121	112
NH ₄ ⁺	0,088	0,620	0,900	0,930	0,71	0,74	0,85	0,72	0,78
NO ₃ ⁻	1,24	1,52	1,32	1,49	1,71	1,96	1,96	1,87	1,87
NO ₂ ⁻	0,033	0,046	0,105	0,043	0,066	0,043	0,053	0,040	0,050
PO ₄ ³⁻	Менее 0,010	Менее 0,010	0,050	0,026	0,005	0,005	0,016	0,005	0,014
DIN	0,350	0,829	1,021	1,062	0,946	1,017	1,106	1,011	1,092
N/P	Более 200	Более 200	63	125	580	624	212	595	198
Cl ⁻	39,8	38,0	40,8	44	49	44,7	49	41,2	47
Na ⁺	6,33	6,33	6,05	6,05	6,05	5,52	6,33	5,31	6,18
K ⁺	4,09	4,09	4,70	2,36	4,48	1,55	2,7	1,38	2,5
HCO ₃ ⁻	48,80	51,85	54,90	42,70	48,8	51,85	51,85	51,12	51,11
SO ₄ ²⁻	31,61	33,15	38,03	25,54	10,87	19,02	11,94	18,78	11,75
CO ₂	4,4	3,5	3,5	3,5	0	0	0	0	0
H	2,2	2,2	2,4	2,1	2,0	2,2	2,1	2,0	2,1
Ca ²⁺	32	26	26	26	24	26	26	25	25
Mg ²⁺	9,6	13,2	15,6	12	9,6	10,8	9,6	10,4	9,5
Fe	0,29	0,41	0,61	0,41	0,34	0,32	0,38	0,31	0,35
[O]	18	28	17,6	26,4	20	19,2	22,4	18,7	22,1
Ca+Mg/ Na+K	3,67	3,53	3,64	4,23	3,19	5,21	3,94	4,98	4,87
HCO ₃ / SO ₄ +Cl	0,68	0,73	0,70	0,61	0,82	0,81	0,85	0,77	0,83

2.4 Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из физических методов элементного анализа состава, с помощью которого анализируют объекты, в свою очередь содержащие элементы от Ca ($Z=20$) до U ($Z=92$). Отличием метода рентгенофлуоресцентного анализа, является способность с малой погрешностью 10-2' % при относительно малых пробах, в объемах нескольких граммов способность одновременного выполнения, как качественного состава, так и количественного содержания элементов в сложных смесях, являющиеся многокомпонентными. Данный метод относится к экспрессным, в связи с тем, что даже при ручном управлении продолжительность анализа не превысит 100 с.

Уникальность метода рентгенофлуоресцентного анализа позволяют его использовать в широком спектре областей науки и техники, а также в качестве инструмента контроля, в технологических процессах. Примерами являются, определение составов сплавов и степень обогащения непосредственно руд в металлургии, а также в горнодобывающей отрасли и горноперерабатывающей промышленности. В отрасли машиностроения данный метод можно использовать при контроле ресурса двигателя. Для химической переработки компонентов в целлюлозно-бумажной отрасли определяют примесь в целлюлозе, а также состав наполнителя и качество реагента. Рентгенофлуоресцентный анализ, в экоаналитических лабораториях, позволяет определять содержание металла в кормах, почвах, сточных водах, донных отложениях и других объектах окружающей среды. Одним из важных преимуществ данного метода, является относительная простая технология пробоподготовки. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа исследуют порошки (однородные, обычно таблетки), компактные твердые тела и жидкости [18].

2.4.1 Принцип метода РФА

Метод основывается на анализе характерного спектра вторичной излучения флуоресцентности пробы, которая в свою очередь возникает под более сильное действие рентгеновского излучения. Хорошо отражается элементный состав анализируемого образца, с помощью вторичного излучения спектрального состава, это вызвано, тем что каждый атом химического элемента имеет свои характеристические линии, являющиеся для элемента индивидуальными. В случае присутствия в спектре характеристических линий означает на качественные составы проб, при измерении интенсивности данных линий предоставляется количественное оценивание концентрации веществ.

2.4.2 Физика рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

Физический смысл рентгенофлуоресцентного анализа объясняется классическими моделями взаимодействий излучения, с атомом вещества.

Начиная с ядра атома, каждая электронная оболочка, обозначается буквами латинского алфавита К. L. M. N. O и т.д. Чем отдалений от ядер, тем больше возрастает сложность этих оболочек растет число энергетических подуровней, число электронов на них и одновременно уменьшается энергия связи электронов с атомами. Квант электромагнитного излучения возникает в случае перехода электрона с одной из удаленной от ядра оболочки на более близкую к ядру оболочку при наличии в ней вакансии, образующейся в результате ионизации. При этом энергия излученного кванта определяется разностью энергий уровней, между которыми произошел переход электрона. В результате бомбардировки атомов образца рентгеновскими квантами, исходящими из рентгеновской трубки, выбивается один из электронов атома с одной из ближайших к ядру оболочек – К, L, M и образуется вакансия на соответствующей оболочке. Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит вероятностный характер, т.е. возникновение разных линий обуславливается вероятностью соответствующих переходов, и этим определяются расположение и интенсивность различных линии спектра.

Идентификация состава анализируемого вещества пробы производится по характеристическим спектральным линиям, представленным в справочной литературе по наиболее вероятным электронным переходам с учетом особенностей строения конкретных атомов. Для практической работы вполне достаточно использовать для анализа линии К и L – серий в самом представительном первом порядке отражения в диапазоне от Ca (20) до U (92) [19].

2.4.2. Подготовка образцов для РФА

Для установки проб в спектрометр используются следующие принадлежности:

- обойма с крышкой;
- кювета жидкостная с прижимным кольцом;
- кювета порошковая;
- кювета фильтровальная с оправой;
- переходник;
- пленка лавсановая (пленка полиэтилентерефталатная марки ПЭТ-КЭ

толщиной 6 мкм, ГОСТ 24234-80).

Все пробы устанавливаются в обойму, снизу прижимаются поролоном до полного прилегания поверхности пробы к обойме или переходнику и закрываются крышкой.

Поверхность образца должна плотно прилегать к внутренней части кюветы и не иметь возможности деформироваться в процессе измерений. Это может привести к повреждению входного окна. Выступление образца за пределы кюветы недопустимо. Все образцы должны устанавливаться в спектрометр только специальных обоймах и кюветах, входящих в комплект.

Запрещается использовать обоймы и кюветы, не соответствующие штатным по типу и габаритным размерам, а также помещать в пробозагрузочное устройство образцы без кювет и обойм.

Для установки обоймы с образцом в спектрометр необходимо:

- выдвинуть пробозагрузочное устройство;
- установить обойму с образцом в пробозагрузочное устройство так, чтобы паз на обойме совпал с зубчиком на пробозагрузочном устройстве; обойма с образцом не должна выступать за края пробозагрузочного устройства;
- задвинуть пробозагрузочное устройство до упора.

Для извлечения обоймы с образцом пробозагрузочное устройство необходимо выдвинуть. Пробы могут быть твердые, порошковые, жидкие и фильтры [20].

2.5 Методика отбора проб для рентгенофлуоресцентного анализа

Моллюски собирались вручную с грунта (на мелководье) с применением специализированных орудий сбора: скрепка, драги, сита. На всех точках были собраны живые половозрелые особи размером более 20 мм. Моллюсков вываривали и отделяли мягкие ткани от раковин с последующим высушиванием до воздушно-сухого состояния.

Кроме того, были отобраны 9 проб донных отложений. Каждая проба собиралась с площади приблизительно 1 м² на глубине воды не менее 15 см. Масса пробы составляла примерно 0,5 кг. Пробы упаковывали в полиэтиленовые пакеты, высушивали в лаборатории и методом квартования выделяли среднюю пробу.

Пробу раковин, мягких тканей моллюсков, макрофитов и донных отложений погружали в сушильный шкаф на 24 часа при температуре 60 °С, для удаления излишней влаги далее растирали в ступке, полученную порошкообразную массу смешивали с поливиниловым спиртом и на гидравлическом прессе получали таблетки. После формирования таблеток пробы отправлялись на анализ.

Рентгенофлуоресцентный анализ раковин, мяса моллюсков, макрофитов и донных отложений производили в лаборатории Центра нанотехнологий Южно-Уральского государственного университета на приборе Rigaku SuperMini 200 High-power Benchtop Sequential WDXRF Spectrometer.

2.6 Методика расчета

Проведено сравнение усредненного элементного состава макрофитов, раковин моллюсков, мягких тканей моллюсков, илстых отложений и песчаного осадка с кларковыми концентрациями элементов в верхней континентальной коре [21] с предварительным нормированием по алюминию, как наименее подвижному и абиогенному элементу в системе «озерная вода – осадок – гидробионт», согласно выражению [22]

$$EF = \frac{\left(\frac{x_i}{x_{A1}}\right)_{\text{образец}}}{\left(\frac{x_i}{x_{A1}}\right)_{\text{ВКК}}}, \quad (9)$$

Где $x_{i\text{образец}}$ – содержание i -го химического элемента в объекте исследования; $x_{A1\text{образец}}$ – содержание алюминия в объекте исследования; $x_{i\text{ВКК}}$ – содержание i -го химического элемента в верхней континентальной коре; $x_{A1\text{образец}}$ – содержание алюминия в верхней континентальной коре.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучен состав осадков и биологического материала из озера Ильменское.

Коэффициенты обогащения различных объектов исследования представлены на рисунке 2.

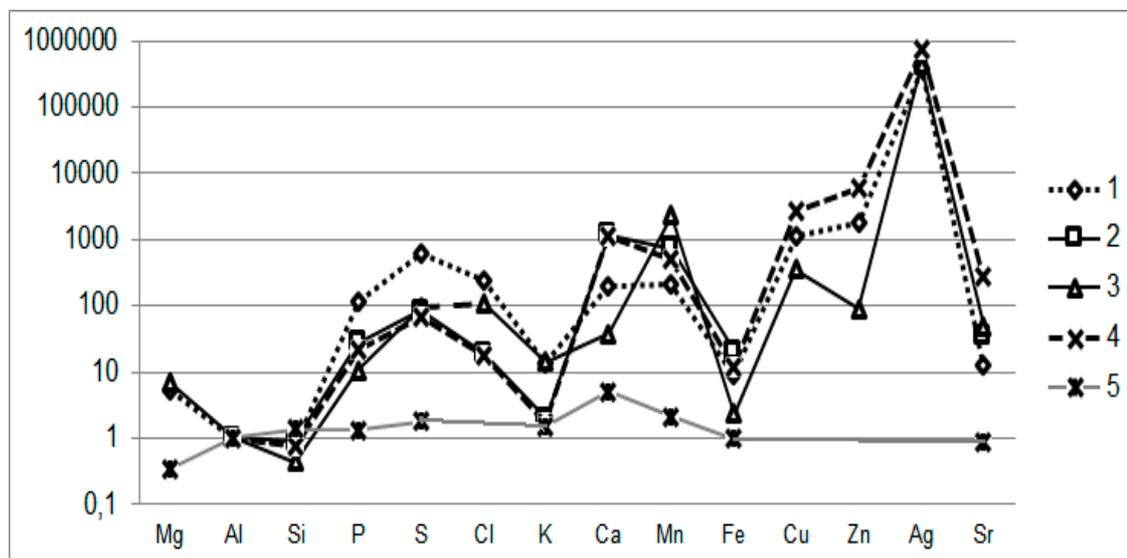


Рисунок 2. – Коэффициенты обогащения (EF) химическими элементами: 1 – мягкие ткани моллюсков; 2 – раковины моллюсков; 3 – макрофиты; 4 – ил; 5 – песчаный грунт оз. Ильменское. Нормирование проведено по Al и кларкам верхней континентальной коры

Илистый грунт существенно обогащен микроэлементами по сравнению с песками, коэффициенты обогащения (EF) которых близки к единице.

Магний обнаружен в мягких тканях моллюсков (в раковинах он не накапливается) и в макрофитах, так он входит в состав пигмента хлорофилла. Обогащенность магнием гидробионтов на порядок выше, чем песков.

В иловых отложениях магний не накапливается. Стоит отметить, что незначительное обогащение песчанного осадка Mg может быть связано также с вкладом карбонатов, в состав которых входит магний – магниальный кальцит ($Mg-CaCO_3$).

Наблюдается весьма высокое обогащение ила и организма брюхоногих моллюсков медью, цинком и серебром. Обогащение связано со значительными концентрациями меди и цинка в воде озера. Что касается серебра, то исследований содержания серебра в водах озера не проводилось, однако рядом с озером Ильменское находится скважина, из которой с глубины 80 м разливают артезианскую воду, обогащенную серебром. По-видимому, серебро поступает в озерную воду из подземных источников. Гидробионты являются геохимическими резервуарами данных элементов.

Брюхоногие моллюски активно накапливают серебро, медь, цинк, что, вероятно, связано с их типом питания. Брюхоногие – безвыборочные собиратели-детритофаги, источники пищи которых, в большей степени, связаны с иловыми растворами.

Наибольшее количество меди накапливается в иле и мягких тканях *contectiana listeri*, поскольку медь входит в состав дыхательного пигмента брюхоногих моллюсков. Цинк является активатором ферментов в организме гидробионтов. Таким образом, накопление меди и цинка – это отражение физиологических процессов в живых организмах.

Сера, фосфор и хлориды преобладают в мягких тканях моллюсков и в иле, в котором имеют автохтонное происхождение, то есть накапливаются при жизни растениями, а при отмирании поступают в ил.

Высок коэффициент накопления марганца, при этом наибольшее его количество накапливается в растениях. На берегу озера заложена копь на жиле амазонитового пегматита, характерной особенностью которой является большое количество гельвина с содержанием марганца до 35 % масс [23]. За счет этого вода озера Ильменское обогащается марганцем, который и накапливают гидробионты.

Кальций накапливается раковинами моллюсков, растениями и илом. Железом наиболее обогащены организмы моллюсков, при отмирании которых железо накапливается в иловых массах. Калий преимущественно накапливается растениями и в мягких тканях моллюсков.

Коэффициенты обогащения всех объектов кремнием близки к единице, этот факт позволяет производить сравнение содержания различных элементов по отношению не только к алюминию, но и к кремнию как это было сделано нами в предыдущей работе [24].

Особенно следует остановиться на таком элементе как стронций, который накапливается в иле, а также в раковинах моллюсков и в рдесте блестящем. Известно, что стабильный стронций имеет незначительное значение в жизнедеятельности животных и растений, но всегда присутствует в них как неизменный спутник кальция частично замещая собой последний.

Обогащение осадка Sr обусловлено тем, что этот элемент входит в состав карбонатов, в частности кальцита и арагонита. В организме гидробионтов Ильменского заповедника стронций накапливается, скорее всего, из воды и ила, в котором его коэффициент накопления наибольший.

В песчаном грунте преобладает оксид кремния – 64,3 %, содержания оксида кальция чуть выше 15 % (табл. 3). В химическом составе ила (табл. 3) преобладает оксид кальция. Его содержание составляет до 95,5 % в органической части осадка. Содержание оксида кремния (терригенная компонента) значительно ниже, около 1 %. Таким образом, илистые осадки сильно известковые, это связано с высокой продукцией фитопланктона.

Таблица 3 – Оксиды в отложениях, макрофитах, раковинах и теле моллюсков в озере Ильменском (усредненные данные по всем точкам исследований, в % в золе)

Оксид	Песчаный грунт	Ил	Мягкие ткани моллюсков	Раковины моллюсков	Макрофиты
MgO	0,575	0	0,87	0	2,5925
Al ₂ O ₃	10,675	0,302	1,092857	0,285714	2,19825
SiO ₂	64,3	1,028	3,831429	1,122857	3,73175
P ₂ O ₅	1,475	0,688	13,29286	0,825714	1,945
SO ₃	0,315	0,326	11,15571	0,395714	2,535
Cl	0	0,024	1,13	0,024286	1,9925
K ₂ O	3,75	0,12	3,44	0,131429	11,7925
CaO	15,49	95,558	59,77857	94,03714	31,3
MnO	0,105	0,724	1,105714	0,981429	34,55
Fe ₂ O ₃	3,15	1,052	2,907143	1,8	2,0695
CuO	0	0,12	0,181429	0	0,1425
ZnO	0	0,824	0,851429	0,004286	0,13275
Ag ₂ O	0	0,092	0,171429	0	0,68075
SrO	0,26	0,178	0,267143	0,255714	0,447

В результате проделанной работы проведен сравнительный анализ состава, качества и степени загрязненности питьевой воды на научной базе Ильменского государственного заповедника методами физико-химического анализа в различные периоды времени.

В ходе работы были выполнены задачи по исследованию территории научной базы Ильменского государственного заповедника, изучены методики проведения отбора проб воды для исследований, проведен физико-химический анализ воды по большой номенклатуре показателей, среди которых содержание железа, общая жесткость, рН, содержание ионов растворенного кислорода, ионов аммония, нитритов, нитратов, фосфатов, ионов железа. Полученные результаты были проанализированы и сравнены с нормативами СанПиН 2.1.4.1074-01.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы проведен рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава макрофитов, донных отложений и брюхоногих моллюсков озера Ильменское, а также физико-химический анализ воды.

В ходе работы были выполнены задачи по исследованию прибрежной зоны озера, по всему его периметру, изучены методики проведения отбора проб объектов исследования, проведен физико-химический анализ воды по большой номенклатуре показателей, среди которых содержание железа, общая жесткость, рН, содержание ионов растворенного кислорода, ионов аммония, нитритов, нитратов, фосфатов, ионов железа. Полученные результаты были проанализированы и сравнены с нормативами СанПиН 2.1.4.1074-01, произвели изучение методом рентгенофлуоресцентного анализа состав раковин, мягких тканей моллюсков, донных отложений и макрофитов.

В результате работы было установлено, что илистый грунт может быть отнесен к сапропелям согласно Корде [25]. Известно, что в малых озерах уральского региона в настоящее время формируются два биологических типа сапропелей: планктоногенный – основным продуцентом органического вещества сапропелей является планктон и макрофитогенный – основным продуцентом органического вещества сапропеля являются макрофиты (водные растения). Также установили, что сапрпель озера Ильменское преимущественно планктоногенный, однако накопление элементов как в макрофитах, так и в сапрпеле не позволяет исключить двойственную природу сапрпеля.

Обнаружено, что в озере Ильменское образуется низкожелезистый, низкокальцевый, низкосолевой сапрпель. Высокое содержание карбонатов является важной геохимической характеристикой сапрпеля оз. Ильменское.

Гидробионты являются естественными геохимическими резервуарами металлов и могут рассматриваться как геохимические барьеры. Данные исследования чрезвычайно важны как фоновые. Полученные данные по элементному составу гидробионтов могут быть в дальнейшем использованы для биоиндикационных исследований состояния озер Южного Урала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. К89 Научные основы экобиотехнологии / Учебное пособие для студентов. - М.: Мир, 2006. - 272 с
2. Баканов, А. И. Использование зообентоса для мониторинга пресноводных водоемов / А.И. Баканов // Биология внутренних вод. - 2000. - № 1. - с. 68-70.
3. Мелехова, О.П. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учеб. пособие / О.П. Мелехова, Е.И. Егорова, Т.И. Евсеева. - М.: Издательский центр «Академия», 2007. - 270-274.
4. Ляшенко, О.А. Биоиндикация и биотестирование в охране окружающей среды: учеб. пособие / О.А. Ляшенко. - СПб.: Издательство СПб ГТУРП, 2012. - 67 с.
5. Елисеев А. Н., Багута М. Ю, Журнал Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии Выпуск № 1 / том 1 / 2011
6. Косов, В. И. Сапропель: ресурсы, технологии, геоэкология / В. И. Косов ; Российская акад. наук, Науч. совет РАН по проблемам горных наук, Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. - Санкт-Петербург : Наука, 2007. - 223 с. : ил.; 25 см.;
7. Блинова И И., Лойгу Э.О. О возможности использования макрофитов, при мониторинге состояния малых рек // Состояние и перспективы развития методологических основ химического и биологического мониторинга
8. Блином И.Н., Хансен В.С. Содержание тяжелых металлов в макрофитах и донных отложениях малых рек Эстонии /Тр. Таллинского техн. ун-та, 1992. С.25-29.
9. Садчиков А.П., Кудряшов М.А. Экология прибрежно-водной растительности. М.: Изд-во НИА-Природа, РЭФИА, 2004. 220 с
10. Фрейншлинг А.В. Макрофиты как индикатор природной среды // Водная среда Карелии: исследование, использование и охрана. Петрозаводск, 2003. С.75-87.
11. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2005 году / под ред. А.М. Галичина. - Челябинск: Полисервис, 2006. - 185 с
12. Официальный сайт Ильменского государственного заповедника - <http://igz.ilmeny.ac.ru/>
13. Ильменский государственный заповедник им. В.И. Ленина - <http://nashural.ru/Mesta/ilmeni.htm>
14. Андреева, М.А. Озера Среднего и Южного Урала: кн. изд. / М.А. Андреева. – Челябинск: Юж.–Ур., 1973. – 270 с.
15. Сагитова, Р.Н. Электрохимические методы анализа: потенциометрия: учеб. пособие / Р.Н. Сагитова, Р.И. Кравцова, Л.Н. Давлетшина. – Казань: Издательство КГАУ, 2010. – 47 с.

16. Крупнова, Т.Г. Химия окружающей среды: учеб. пособие / Т.Г. Крупнова, А.М. Кострюкова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. - 59 с.
17. Крупнова, Т.Г. Экологические проблемы состояния водной экосистемы озера Ильменское / Т.Г. Крупнова, А.М. Кострюкова, И.В. Машкова, О.В. Ракова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18. – № 3. – С. 878–882
18. Мальцев, А.Е., Леонова, Л.М. Геохимия голоценового разреза сапропеля озера Минзелинское // Геология морей и океанов: Матер. XX Междунар. научн. конф.(школы) по морской геологии. – М.:ГЕОС, 2013. –Т. IV – С. 102–106
19. Ширкин Л.А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды: учебное пособие / авт.-сост.: Л.А. Ширкин; Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. 58–60 с.
20. Комиссаренков А.А., Андреев С.Б. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам // ГОУВПО СПб ГТУ РП., 2008г. 30-34 с./
21. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – V. 59(7). – P. 1217 – 1232.
22. Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., Kramers Ya.D. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition in an ombrotrophic bog profile, Jura Mountains, Switzerland // *Earth and Planetary Science Letter* – 1996. – V. 145. – P. 1 – 7.
23. Рассомахин М. А. Гипергенная марганцевая минерализация в амазонитовых пегматитах Ильменских гор // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014) = Problems and perspectives of modern mineralogy (Yushkin Memorial Seminar – 2014): Материалы минералогического семинара с междунар. участием. – Сыктывкар, 2014. - С. 141 – 142.
24. Krupnova T.G., Mashkova I.V., Kostryukova A.M., Uchaev D.A. Environmental and biological controls on elemental ratios in shells and muscles of freshwater gastropod *Contectiana listeri* of South Ural // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM 15*. – Albena, 2015. – V. 1(3). – P. 261 – 268.
25. Кордэ Н.В. Биостратиграфия и типология русских сапропелей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 219 с

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Результаты РФА мягких тканей моллюсков

Параметры	Стации								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MgO, %	0.65	0.69	0.80	0.69	1.09	1.08	1.09	1.05	1.07
Al ₂ O ₃ , %	0.39	1.07	1.35	1.72	0.57	1.06	1.49	0.98	1.25
SiO ₂ , %	2.19	5.42	3.21	4.66	1.02	5.15	5.17	5.01	5.09
P ₂ O ₅ , %	9.55	12.40	18.50	12.10	15.20	12.60	12.70	12.11	12.30
SO ₃ , %	7.76	10.30	15.50	10.60	13.80	9.23	10.90	8.48	9.98
Cl, %	0.31	0.76	3.33	0.47	2.08	0.59	0.37	0.47	0.32
K ₂ O, %	1.65	3.14	7.60	2.01	5.30	2.46	1.92	2.28	1.78
CaO, %	73.19	61.04	44.64	64.86	55.00	60.70	59.02	59.61	58.72
MnO, %	–	1.59	1.13	0.49	0.95	1.35	0.70	1.17	0.58
Fe ₂ O ₃ , %	1.52	2.10	2.75	1.19	3.04	4.59	5.16	3.87	4.87
CuO, %	0.11	0.10	0.24	0.12	0.43	0.10	0.17	0.08	0.12
ZnO, %	0.80	1.09	0.68	0.83	0.72	0.81	1.03	0.78	0.98
Ag ₂ O, %	1.42	–	–	–	0.64	–	–	–	–
SrO, %	0.32	0.30	0.27	0.26	0.16	0.28	0.28	0.27	0.25
Y ₂ O ₃ , %	0.14	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица А.2 - Результаты РФА раковин моллюсков

Параметры	Стации								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al ₂ O ₃ , %	0.07	0.17	0.24	0.55	0.41	0.22	0.34	0.19	0.30
SiO ₂ , %	0.38	1.13	1.10	1.78	0.92	0.78	1.77	0.74	1.65
P ₂ O ₅ , %	0.48	1.02	0.71	0.67	1.06	0.71	1.13	0.68	1.04
SO ₃ , %	0.29	0.41	0.34	0.35	0.60	0.35	0.43	0.34	0.39
Cl, %	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02
K ₂ O, %	0.09	0.11	0.17	0.17	0.14	0.07	0.17	0.08	0.19
CaO, %	96.62	93.69	92.00	93.31	94.20	96.10	92.34	95.60	92.40
MnO, %	0.48	1.36	1.65	1.11	1.41	0.48	1.79	0.45	1.64
Fe ₂ O ₃ , %	1.36	1.36	2.85	1.84	2.33	1.07	1.79	1.10	1.82
ZnO, %	–	–	0.04	–	0.06	–	–	–	–
SrO, %	0.21	0.20	0.21	0.20	0.25	0.20	0.21	0.20	0.21
La ₂ O ₃ , %	–	0.52	–	–	–	–	–	–	–
BaO, %	–	–	0.67	–	–	–	–	–	–

Таблица А.3 - Результаты РФА донных отложений

Параметры	Стации								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MgO, %	0.60	–	–	–	–	–	–	–	–
Al ₂ O ₃ , %	9.95	11.40	0.21	0.55	0.22	0.19	0.34	0.20	0.31

Продолжение таблица А.3

SiO ₂ , %	58.50	70.10	0.43	1.78	0.78	0.38	1.77	0.41	1.81
P ₂ O ₅ , %	1.48	1.47	0.49	0.67	0.71	0.44	1.13	0.51	1.21
SO ₃ , %	0.50	0.13	0.30	0.35	0.35	0.20	0.43	0.25	0.50
Cl, %	–	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03
K ₂ O, %	3.29	4.21	0.11	0.17	0.07	0.08	0.17	0.07	0.21
CaO, %	20.09	10.89	97.81	93.30	96.10	98.24	92.34	97.81	91.21
MnO, %	0.21	–	0.13	1.11	0.48	0.11	1.79	0.17	1.82
Fe ₂ O ₃ , %	3.86	1.44	0.36	1.84	1.07	0.20	1.79	0.31	1.88
SrO, %	0.29	0.33	0.13	0.21	0.20	0.14	0.21	0.15	0.24
Rb ₂ O, %	0.33	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица А.4 - Результаты РФА макрофитов

Параметры	Стации								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MgO	2,55	1,71	3,134	4,77	12,50	13,75	7,87	12,11	7,01
Al ₂ O ₃	0,72	0,62	5,499	2,20	2,91	2,62	3,14	2,44	3,28
SiO ₂	1,48	1,08	13,42 4	6,17	5,96	4,05	10,74	4,87	11,41
P ₂ O ₅	3,58	2,73	2,790	3,56	3,20	4,91	6,26	4,12	6,98
SO ₃	3,37	5,22	3,988	5,43	3,47	4,57	7,76	4,07	7,29
Cl	1,10	1,59	1,192	1,77	1,51	5,02	1,94	4,34	2,38
K ₂ O	14,81	13,93	5,560	6,49	5,06	18,24	13,17	18,07	13,98
CaO	29,04	34,50	27,24 7	33,70	26,63	29,40	43,96	27,89	43,09
TiO ₂	–	–	1,22	–	–	0,78	–	–	–
MnO	41,13	37,37	17,65	31,29	34,61	13,99	-	14,81	–

Продолжение таблица А.4

Fe ₂ O ₃	1,48	0,65	17,2	4,16	3,33	2,22	3,49	1,98	3,77
ZnO	–	–	0,11	–	–	0,15	0,45	0,11	0,51
SrO	0,65	–	–	0,17	0,20	–	–	–	–
Ag ₂ O	0,09	0,61	0,73	0,3	0,43	0,30	1,23	0,21	1,31
ZrO ₂	–	–	0,14	–	–	–	–	–	–