Распределение содержаний микро- и макрокомпонентов в природных водах для различных типов водопунктов района оз. Байкал

Яковлев Д.В., Петров В.В., Хабарова А.А.

ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского», Санкт-Петербург, Россия, E-mail: dmitryiakovlev@mail.ru

АННОТАЦИЯ: На основании ICP-MS анализа 672 проб воды получены распределения отражающие усредненный профиль распространенности 31 химического элемента в различных типах водопунктов района оз. Байкал.

Containing distribution of micro- and macrocomponents in natural waters for various types of waterpoints in the lake Baikal region

Yakovlev D.V., Petrov V.V., Khabarova A.A.

FGBU «A. P. Karpinsky Russian geological research institute», Saint Petersburg, Russia, E-mail: dmitryiakovlev@mail.ru

ABSTRACT: Based on the ICP-MS analysis of 672 water samples, distributions reflecting the average containing distribution profile of 31 chemical elements in various types of waterpoints in the lake Baikal region were obtained.

ВВЕДЕНИЕ

В период с 2015 по 2019 гг. ФГБУ «ВСЕГЕИ» выполнялось гидрогеохимическое опробование различных водопунктов в рамках реализации мероприятия «Геологическое изучение опасных процессов, связанных с миграцией углеводородов в центральной экологической зоне Байкальской природной территории (ЦЭЗ БПТ)» ФЦП «Охрана озера Байкал и социально-экономическое развитие БПТ на 2012-2020 годы». По результатам работ изучен микрокомпонентный состав в 672 пробах воды, отобранных в сухопутной и субаквальной частях ЦЭЗ БПТ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для химико-аналитических исследований пробы воды отбирались в пластиковые сосуды объемом 100 мл. Перед набором пробы сосуды три раза промывались водой с точки отбора. Подкисленные 1-2 каплями раствора HNO_3 (о.х.ч.) пробы консервировались пластиковой крышкой и передавались в лабораторию в среднем через 1 месяц с даты отбора. Микрокомпонентный анализ выполнен для 672 проб воды, из которых (рис. 1):

- 87 проб приповерхностных вод отобрано в прибрежной акватории оз. Байкал;
- 10 получено в результате разложения газовых гидратов грязевых вулканов К-12, Ворота, Санкт-Петербург, Маленький, Кедровый и сипов Академический, Тонкий;
- 204 придонные воды оз. Байкал;
- 111 проб воды отобрано в поверхностных береговых водопунктах (озера, реки, ручьи, запрушки);

- 171 проба воды подземных холодных вод из береговых водопунктов (скважины питьевого и хозяйственного назначения, колодцы, родники);
- 89 проб подземных термальных вод береговых водопунктов из 20 различных термальных источников.

Рис. 1. Расположение водопунктов

A	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Te	Ba	La	Hf	W	Pb	Bi	U		
	Xmin	1.65	0.0011	1.45	1840	1740	2.44	109	648	3800	0.15	0.087	1.04	0.0052	0.041	0.065	0.067	0.11	0.45	68.8	0.036	0.173	0.11	0.0013	0.0055	4.71	0.0028	0.001	0.0019	0.015	0.0013	0.15	
	Xmax	4.29	0.052	1.17	6730	6560	97.4	7140	1530	28100	0.95	25.4	325	0.18	0.83	2.61	18.5	0.99	0.96	187	0.3	1.75	0.99	0.029	0.033	23.4	0.22	0.02	0.092	1.41	1	0.76	
	Xave	2.76	0.019	5.69	4085.4	3734.13	23.86	1706.17	1138.41	16221.32	0.465	4.556	86.12	0.052	0.324	0.901	3.654	0.46	0.677	123.99	0.074	0.885	0.46	0.001	0.014	11.95	0.052	0.003	0.035	0.364	0.349	0.45	
	S	0.56	0.012	2.42	1182.6	1016.96	20.6	1765.83	162.75	4215.18	0.197	5.743	90.82	0.044	0.149	0.624	3.91	0.177	0.1	27.36	0.071	0.415	0.177	0.007	0.007	3.97	0.051	0.004	0.017	0.335	0.472	0.147	
	XaveS	3.32	0.031	8.12	5268	4751.09	44.46	3471.99	1301.16	20436.5	0.661	10.2	176.9	0.096	0.473	1.526	7.564	0.636	0.777	151.35	0.145	1.3	0.636	0.017	0.02	15.35	0.103	0.007	0.053	0.699	0.821	0.597	
	n	67	17	90	91	92	83	94	78	91	58	83	89	88	93	90	78	83	84	85	66	97	83	79	37	78	83	58	89	87	8	29	
	V%	20.5	65.2	42.4	28.9	27.2	86.3	103.5	14.3	26	42.3	128.9	105.5	85.8	45.8	69.3	107	38.4	14.8	22.1	94.8	46.9	71.4	47.8	28.4	98	107.2	49.5	92	135.5	32.8		
	N	70	18	96	97	92	96	97	97	64	97	96	95	95	97	97	97	97	97	97	73	97	97	96	37	97	62	95	96	8	35		
	B	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Te	Ba	La	Hf	W	Pb	Bi	U	
Xmin		1.28	0.01	1.2	2120	2520	3.33	28.7	909	9450	0.37	0.2	3.53	0.0066	0.13	0.013	0.013	0.14	0.27	0.55	91	0.0067	0.04	0.0002	0.001	0.0062	9.69	0.0042	0.001	0.011	0.011	0.0011	0.064
Xmax		6.41	0.32	8.53	5730	6200	3180	5210	1910	22100	2.37	1050	7380	2.85	7.84	9.7	25.5	3.69	5.33	184	3.31	1.86	0.031	0.11	0.033	65.8	5.42	0.0089	0.064	3.5	0.016	2.66	
Xave		3.251	0.085	3.95	3929.4	4040.6	710.8	1796.79	1235.5	14431.3	0.843	198.3	1666.18	0.817	1.896	6.288	7.268	1.173	1.665	132.144	0.792	0.974	0.008	0.031	0.014	22.5	1.274	0.003	0.029	1.03	0.008	0.954	
S		1.133	0.074	1.633	655.2	792.4	795.8	1105.2	204.2	2789.9	0.535	256.1	183.4	0.75	1.887	2.209	5.672	0.814	1.163	17.61	0.83	0.007	0.024	0.007	13.37	1.393	0.002	0.012	0.8	0.004	0.517		
XaveS		4.384	0.16	5.538	4584.6	4832.9	1506.6	2902	1439.7	17221.3	1.378	454.4	3499.6	1.567	3.783	8.497	12.941	1.987	2.828	149.755	1.622	1.369	0.015	0.055	0.021	35.86	2.667	0.005	0.041	1.8	0.004	1.47	
n		170	133	193	188	197	185	187	188	185	203	18	193	187	186	179	182	191	188	201	175	179	66	185	190	144	186	144	186	26	182		
V%		34.8	86.7	41.8	16.7	19.6	112	61.5	16.5	19.3	63.4	129.2	110	91.8	90.5	82.2	78	69.4	69.9	13.3	104.7	40.5	82.7	79.4	50.3	59.4	109.4	61.2	40.1	77.7	48.2	54.2	
N		185	142	204	204	204	202	204	204	204	20	204	204	199	204	199	204	204	204	204	188	204	201	201	70	204	204	123	153	198	27	204	
C		Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Te	Ba	La	Hf	W	Pb	Bi	U	
	Xmin	3.24	0.016	3.08	1260	1280	286	3370	2110	2620	-	5.68	923	0.14	1.74	2.3	5.6	0.84	30.1	26.5	0.3	0.94	0.011	0.077	0.007	30.7	0.5	0.0038	0.033	0.59	0.011	0.097	
	Xmax	11.9	0.44	41.6	35600	5200	12500	22700	5680	12600	-	757	8900	5.15	9.07	38.8	26.7	15.1	14.1	242	17.1	9.3	0.25	1.06	0.077	294	38.5	0.16	0.35	23.2	0.28	4.94	
	Xave	6.587	0.183	16.2	15138.75	2980	4439.3	10772.2	3335.5	7633.75	-	291.9	4667	1.649	4.442	14.04	15.551	6.224	6.83	105.4	5.376	5.206	0.089	0.497	0.026	111.538	13.303	0.052	0.149	6.342	0.104	1.609	
	S	3.136	0.163	12.15	12168.09	1230.9	4279.9	6948.12	1243.4	3636.88	-	268.9	3078.3	1.538	2.553	12.705	7.711	10.088	4.394	62.81	6.109	2.821	0.08	0.375	0.029	83.554	15.356	0.051	0.119	8.091	0.095	1.77	
	XaveS	9.723	0.346	28.32	27306.84	4210.9	8719.3	17720.3	4579.02	11270.6	-	560.9	7745.3	3.187	6.995	26.745	23.262	11.313	11.224	168.2	11.485	8.027	0.169	0.872	0.055	195.091	28.659	0.103	0.268	14.433	0.199	3.378	
	n	9	9	10	8	8	9	9	9	8	8	9	9	9	8	8	9	9	9	9	9	9	9	8	5	8	9	8	5	9	9		
	V%	47.6	89.1	75.1	80.4	41.3	96.4	64.5	37.3	47.6	-	92.1	66	93.3	57.5	90.5	49.6	81.7	64.3	59.6	113.6	54.2	89.5	75.5	108.6	74.9	115.4	97.2	80.3	127.6	90.7	110	
	N	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	D	Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Te	Ba	La	Hf	W	Pb	Bi	U	
Xmin		1.77	0.0011	1.62	740	1170	1.14	41.7	71.7	397	0.022	0.08	1.5	0.0072	0.03	0.13	0.23	0.016	0.11	0.79	0.01	0.007	0.0005	0.0053	0.0084	0.0012	0.001	0.0038	0.02	0.001	0.0081		
Xmax		1.4	0.4	47.5	29400	2010	176	15200	5550	108700	2.34	765	2910	1.17	4.33	9.44	22	1210	0.83	2.2	1210	0.39	3.0	0.0082	0.2	0.033	254	0.34	0.024	0.32	2.05	0.01	1.19
Xave		5.486	0.025	11.489	11702.47	9331.3	34.776	6878.54	1765.49	35008.99	0.504	158.913	101.42	0.206	0.99	1.897	43.175	0.169	0.615	318.497	0.064	0.566	0.002	0.034	0.014	66.384	0.053	0.006	0.073	0.443	0.006	0.226	
S		2.963	0.021	8.616	10603.19	6463.91	40.181	3196.95	1093.615	26600.32	0.587	219.973	650.277	0.253	0.91	1.989	51.155	0.167	0.51	285.778	0.08	0.752	0.002	0.042	0.008	68.563	0.073	0.005	0.072	0.47	0.003	0.33	
XaveS		8.448	0.046	20.105	22305.67	15795.14	74.957	10075.5	2859.105	61608.92	1.091	378.886	1060.42	0.459	1.9	3.886	94.33	0.336	1.125	604.275	0.145	1.319	0.004	0.077	0.022	134.947	0.126	0.011	0.145	0.913	0.008	0.556	
n		79	48	140	155	159	123	161	149	171	92	163	136	145	145	150	154	140	148	162	117	139	134	139	40	161	130	81	105	152	18	51	
V%		54	82.7	75	90.6	69.3	115.5	46.5	61.9	76	116.6	138.4	158.5	122.9	91.9	104.9	118.5	98.7	82.9	89.7	125.2	132.8	79.1	123.3	52.9	103.3	139.2	99.7	99.6	106	45.1	146.1	
N		85	52	162	171	171	143	171	171	100	171	164	168	168	168	169	170	167	168	171	143	161	146	146	164	144	170	159	92	120	169	21	58
E		Li	Be	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Cd	Te	Ba	La	Hf	W	Pb	Bi	U	
	Xmin	2.6	0.0041	4.29	7790	10.2	2.07	6090	543	315	0.028	0.056	1.13	0.006	0.0074	0.015	0.027	0.012															

Анализ содержаний (в ppm) 31 химического элемента (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb, Y, Mo, Ag, Cd, Te, Ba, La, Hf, W, Pb, Bi, U) в пробах воды выполнялся масс-спектрометрически с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ЦХАЛ ВСЕГЕИ с использованием масс-спектрометра Agilent 7700.

В процессе статистической обработки числовых рядов, состоящих из содержаний каждого из элементов в водах различных типов водопунктов выполнялись (рис. 2):

- подсчет общего числа определений N , суммарно различающихся для большинства элементов в группе в силу их малых содержаний и приборно-аналитических различий для минимальных пределов их обнаружения;

- исключение выбросов неопределённой природы, посредством заключения выборки анализируемых данных внутри интервала $[(X_{25}-1.5 \cdot IQR); (X_{75}+1.5 \cdot IQR)]$, где X_{25} и X_{75} границы 1 и 3 квартиля соответственно, IQR – интерквартильный размах;

- подсчет общего количества релевантных определений содержаний n ;

- расчёт минимального ($X_{\min}$), максимального ($X_{\max}$), среднего арифметического (X_{ave}) значений, стандартное отклонения для выборки (S) и коэффициента вариации (V , в %) (рис. 2).

В результате построены условные микрокомпонентные кривые, представляющие собой профили распределения значений ($X_{\text{ave}}+S$) для совокупности аналитически определенных содержаний химических элементов в водах различных типов водопунктов (рис. 3).

Рис. 3. Микрокомпонентные кривые ($X_{\text{ave}}+S$) для различных типов водопунктов оз. Байкал

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Традиционный статистический метод выявления аномального содержания компонента природных вод состоит в сравнении аналитически определённого значения с величиной ($X_{\text{ave}}+S$), причем за минимально и максимально аномальные содержания принимаются соответственно значения, превышающие величину ($X_{\text{ave}}+S$) и ($X_{\text{ave}}+3S$) [1].

Таким образом, рассчитанные статистики для распределений содержаний каждого элемента и построенные микрокомпонентные кривые для

различных типов водопунктов района оз. Байкал, позволяют, количественно оценивать степень насыщенности или обедненности вод исследуемого объекта теми или иными микромакрокомпонентами, а также выявлять свойственную этому водопункту уникальную ассоциацию элементов.

Такой подход позволяет использовать полученные нами данные для предположения источника питания вод, в том числе выявления участков глубинного питания приповерхностных вод [1].

В качестве общего примера применения полученных в работе результатов, можно рассмотреть взаимоотношение микрокомпонентных кривых для групп водопунктов акватории оз. Байкал. Очевидно морфологическое сходство кривых для вод газовых гидратов и придонных вод, тем более ярче в сравнении с кривой для приповерхностных вод оз. Байкал.

Для количественно описания этого подобия на примере двух микрокомпонентных кривых (числовых последовательностей) А и В возможно использовать поинтервальное сравнение участков кривых на основании парно последовательного сопоставления расстояний между кривыми по каждому химическому элементу (разностей между членами одного порядкового номера) в логарифмическом масштабе:

$$K = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} \left| \lg \frac{(X_{ave} + S)_i^A}{(X_{ave} + S)_i^B} - \lg \frac{(X_{ave} + S)_{i+1}^A}{(X_{ave} + S)_{i+1}^B} \right|$$

Таблица 1. Поинтервальное сравнение участков микрокомпонентных кривых для: А – вод газовых гидратов и придонных вод (K=1.94); Б – вод газовых гидратов и приповерхностных вод озера Байкал (K=2.53)

	LiBe	BeB	BNa	NaMg	MgAl	AlSi	SiK	KCa	CaMn	MnFe	FeCo	CoNi	NiCu	CuZn	ZnAs
А	1.03	0.47	0.91	12.95	0.08	0.97	1.56	2.73	2.01	0.27	1.12	1.15	0.36	2.9	0.34
Б	0.45	1.93	0.76	13.63	0.02	3.24	1.3	2.11	0.15	1.06	1.08	1.3	0.94	2.55	0.39
	AsRb	RbSr	SrY	YMo	MoAg	AgCd	CdTe	TeBa	BaLa	LaHf	HfW	WPb	PbBi	BiU	
А	1.26	11.87	0.06	1.11	0.73	0.88	2.87	0.57	0.71	0.78	1.61	0.91	0.74	3.38	
Б	1.08	25.3	0.02	2.4	1.37	0.34	3.89	0.4	0.45	2.09	1.66	0.54	2.14	0.82	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в этой работе распределения микро- и макрокомпонентов в водах различных типов водопунктов района оз. Байкал предлагается использовать как общие усредненные профили распространенности содержаний химических элементов в водах различных уровней для выяснения генетической природы и особенностей миграции вод в частных исследуемых водопунктах.

где i – порядок химических элементов в последовательности, n – количество определенных аналитически химических элементов, K – средний коэффициент сходства (наибольшее сходство достигается при $K \rightarrow 1$)

Расчет K для выяснения степени сходства трех микрокомпонентных кривых для водопунктов оз Байкал ожидаемо указывает на то, что одним из источников вод, участвующих в формировании газовых гидратов на опробованных участках исследованных объектов могут являться придонные воды.

Сопоставление микрокомпонентных кривых (вычитание числовых последовательностей) для подземных термальных вод и подземных вод в целом подтверждает известную ранее для термальных вод района оз. Байкал характерную элементную ассоциацию – Li, B, Na, Si, K, Rb, Sr, Mo, W.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петров В.В., Яковлев Д.В. К вопросу о микрокомпонентом и газовом составе природных вод прибрежной части оз. Байкал. Материалы XXII Сопоставление по подземным водам Сибири и Дальнего Востока. — Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2018. — 580 с.