

Глава 2

МЕТОДИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На территории заповедника проводились полевые наблюдения и исследования, изучался химический состав покровных пород, почв, поверхностных и грунтовых вод, атмосферных осадков, естественных и культурных растений, продуктов питания местного населения.

Полевые наблюдения и исследования. Осуществлялись методом ландшафтно-геохимического профилирования по линии от местных водоразделов к пониженным участкам рельефа, т. е. по направлению подчиненности миграции химических веществ в природных комплексах. На каждом профиле изучались разнотипные элементарные ландшафты с опробованием почвенных горизонтов и материнских пород. Вблизи шурфов отбирались некоторые виды травянистой, кустарниковой и древесной растительности, а также поверхностные и грунтовые воды (рис. 1).

Проводилось планомерное опробование речной и озерной сети. Вместе с водами отбирались аллювиальные и озерные осадки, а также основные макрофиты. Особое внимание уделялось участкам водотоков с возможным поступлением техногенных химических элементов.

В населенных пунктах и их окрестностях опробовались сельскохозяйственные угодья, почвы приусадебных участков и колодезные воды. Среди биогенных проб для анализа собирались местные продукты питания — картофель, яйца, молоко.

Лабораторные исследования. Собранный материал был подвергнут анализу с целью установления концентраций химических элементов, прежде всего тяжелых металлов. В отдельных разрезах почв и речных осадков определялись подвижные и другие формы железа, алюминия, кремния и ряда микроэлементов. Изуча-

лось распределение в пробах техногенных веществ — минеральных форм азота и хлорорганических соединений.

Пробы растений, торфа и почвы с высоким содержанием органики предварительно озолялись в муфельной печи при 450 °С. Последующий анализ золы растений, почвогрунтов и минеральных водных осадков осуществлялся спектральным количественным методом [38, 40] с применением дифракционных спектрографов ДФС-13,

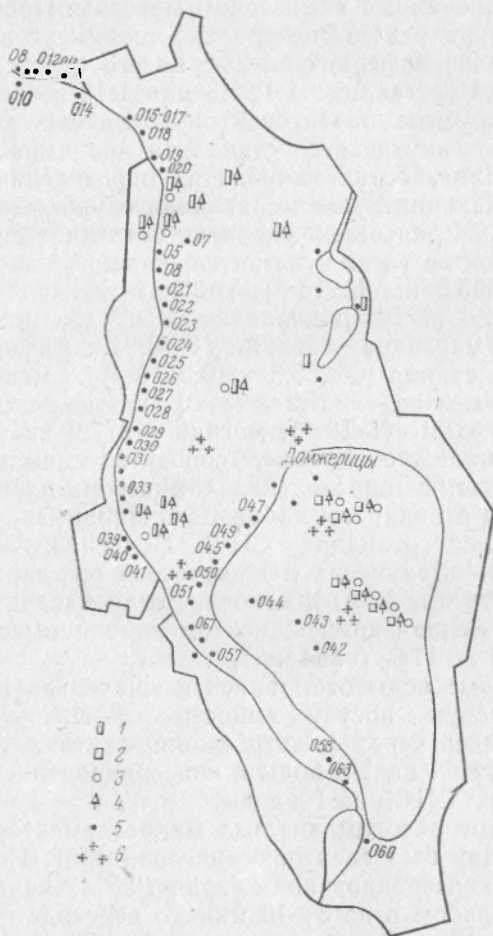


Рис. 1. Схема отбора проб на территории Березинского биосферного заповедника: 1 — шурфы, 2 — приколки, 3 — водные пробы, 4 — биопробы, 5 — аллювиальные, 6 — снеговые

PGS-2 и дугового генератора ДГ-2. Спектры фотографировались на фотопластинках «спектрографические, тип II» (чувствительность 15 ед. ГОСТ) и тип I (6 ед. ГОСТ). Градуировочные графики строились в координатах: разность почернений аналитических линий и внутреннего стандарта (или абсолютные почернения) — логарифмы концентраций определяемого элемента. Эталонами служили искусственные смеси, имитирующие состав анализируемых объектов, а также естественные породы, проанализированные химическим методом. Пробы и эталоны смешивались со спектрально-чистым угольным порошком или буферной смесью на его основе. Степень разбавления составляла 1:1, 1:3 или 1:10 в зависимости от анализируемых объектов и определяемых элементов; в качестве внутреннего стандарта использовался фон вблизи аналитических линий. При определении железа, магния и кальция линией сравнения служила линия меди 282,4 нм. Длины волн аналитических линий определяемых элементов (и их чувствительность, %) составляли: никеля — 305,0 нм ($1 \cdot 10^{-4}$), кобальта — 245,3 ($1 \cdot 10^{-4}$), хрома — 301,4 ($1 \cdot 10^{-3}$), ванадия — 318,3 ($3 \cdot 10^{-4}$) и 292,4 ($1 \cdot 10^{-3}$), марганца — 293,3 ($1 \cdot 10^{-3}$), титана — 310,4 ($1 \cdot 10^{-3}$), свинца — 283,3 ($0,5 \cdot 10^{-3}$), меди — 327,3 ($5 \cdot 10^{-5}$), железа — 291,2 ($1 \cdot 10^{-3}$), кальция — 317,9 ($1 \cdot 10^{-2}$) и 318,1 ($1 \cdot 10^{-2}$), магния — 277,9 нм ($1 \cdot 10^{-3}$). Точность анализа оценивалась сопоставлением с паспортными данными определения химических элементов во всеююзных стандартных образцах. Например, для почв использовался стандарт СП-2 Почвенного института им. В. В. Докучаева и Иркутского государственного университета им. А. А. Жданова. Воспроизводимость метода, выраженная коэффициентом вариации, составляла от 7 (хром) до 17% (ванадий).

Природные воды отбирались в тщательно промытую полиэтиленовую посуду емкостью 1—1,5 л. Пробы фильтровались через фильтр «синяя лента», подкислялись 20 мл HCl на 1 л воды и консервировались добавлением 12 мл CHCl_3 на 1 л воды.

Основным методом анализа микроэлементов в природных водах был спектрохимический [36]. Подкисленная и законсервированная вода (0,5 л) кипятилась в колбе на слабом огне 5—10 мин до перевода металлов из коллоидного состояния в ионное. Для разрушения органики в пробу воды добавлялся 1 мл концентрированной азотной кислоты и 200 мг надсернистого аммония.

После остывания пробы в нее добавлялось 15 мл буферного раствора с рН 4,8 и раствора аммиака (6 п) и устанавливалась величина рН 4,8. Пробы переносились в делительную воронку, доливалось 15 мл 0,1%-ного раствора оксина в хлороформе, 5 мл 5%-ного раствора диэтилдитиокарбоната натрия в воде. Экстрагирование проводилось три раза по 2 мин. После расслаивания хлороформ сливался в приемник. Собранный экстракт фильтровался через «красную ленту» в колбу для отгонки хлороформа, которая производилась на водяной бане. Экстракт упаривался до объема 0,5 мл. Окончательная отгонка хлороформа велась в тигле из кварцевого стекла при 330—350 °С в течение 20 мин. Для этого экстракт переносился в тигель, в котором уже находилось 80 мг спектрографической основы ($C : K_2SO_4 : Ce : Sr = 2 : 1 : 0,006 : 0,006$). После охлаждения содержимое тигля перемешивалось в течение 5 мин. Полученный порошок помещался в каналы двух электродов (по 30 мг). Эталоны, приготовленные на той же основе с добавлением солей определяемых элементов, также набивались в угольные электроды. Спектры порошка возбуждались в дуге переменного тока. Сила тока составляла 14А, напряжение 220В. Время экспозиции — до полного испарения пробы. Для получения и регистрации спектров применялся спектрограф PGS-2. Спектры фотографировались на фотопластинках «тип I». Фотометрирование проводилось на микрофотометре МФ-2. Используемые аналитические линии и нижняя граница диапазона концентраций приведены в табл. 1.

По результатам фотометрирования эталонов строился график зависимости разностей почернений аналитической линии и линии внутреннего стандарта от $\lg C$.

Общий ионный состав вод анализировался следующими методами. Величина рН измерялась электрометрическим методом на рН-метре-340.

Гидрокарбонат-ион определялся титрованием соляной кислотой со смешанным индикатором Гроака по унифицированной методике [78].

Содержание хлорид-иона устанавливалось меркуриметрическим методом со смешанным индикатором дифенилкарбазонбромфенол синий при рН 3,0—3,5 по методике О. А. Алекина, А. Д. Семенова, Б. А. Скопинцева [2]; сульфат-ион осаждался в виде сульфата бария с последующим определением массы; для натрия и калия использовался метод пламенной фотометрии на фотометре

Длины волн аналитических линий микроэлементов

Элемент	Нижняя граница концентрации, мкг	Длина волны, нм	Длина волны внутреннего стандарта С1, нм	Элемент	Нижняя граница концентрации, мкг	Длина волны, нм	Длина волны С2, нм	Длина волны С3, нм
Ni	0,75	341,4		Mo	0,75	317,0	320,1	
Co	0,75	341,2	334,3	Ti	1,5	308,8		
Ag	0,4	338,2		Bi	1,5	306,7	306,3	
Cu	0,4	327,4		Ni	0,75	305,0		
V	0,75	318,6	320,1	Pb	5,0	283,3		
Sn	1,5	317,5		Mn	0,4	293,3		293,1

ПФМ-1. Определение кальция и магния велось комплекснометрически с применением индикаторов: мурексида для кальция и эрихрома черного для суммы кальция и магния [78]. Для последних двух элементов в ряде случаев проводилось предварительное маскирование вмещающих ионов триэтаноламином по методу Р. А. Телешовой [77]. Содержание железа определялось с α , α -дипиридиллом [33].

При отборе проб на содержание азота и его подвижных соединений водные пробы консервировались (2—4 мл HCl_3 на 1 л воды). Определение проводилось не позже, чем через три дня с момента отбора. Почвенные пробы доводились до воздушно-сухого состояния и затем просеивались через сито в 1 мм. Растения высушивались до воздушно-сухого состояния и размалывались на мельнице «Пируэт». Определение общего азота в почвах проводилось по методу Кьельдаля — Йодльбауера с отгонкой на полумикродистилляционном приборе Хоскинса в модификации Бремнера [1]. В водах путем сжигания и последующей отгонки на указанном приборе определялся азот органических веществ, а общим его содержанием явилась суммарная величина органического, нитратного, нитритного и аммонийного азота. Общий азот в растениях определялся по Кьельдалю [71, 78].

Подвижные формы азота (нитратный, нитритный, аммонийный) выполнялись химическим методом. Аммонийный азот в почвогрунтах и водных пробах определялся с реактивом Несслера, нитритный — с реактивом Грисса. Анализ нитратного азота в водах проводился с помощью салицилата натрия, в почвах — с дисульфифеноло-

вой кислотой [4, 78]. Во всех случаях применялся фотоколориметр ФЭК-56М-У4.2. При этом нижние пределы чувствительности метода составили для NH_4^+ — 0,1 мг/л, NO_2^- — 0,001, NO_3^- — 0,05 мг/л.

В связи с трудоемкостью определения нитратного азота химическим методом в лабораторных условиях, невозможностью его применения в полевых условиях при анализе нитратов в молоке, картофеле, растениях, почвах и грунтовых водах был опробован ионоселективный метод. Сравнение показателей, полученных этими двумя методами, показало возможность применения последнего метода при определении нитратного азота как в лабораторных, так и в полевых условиях. Электрометрическое определение выполнялось при помощи мембранных ионоселективных электродов с NO_3^- -функцией типа ЭМ- NO_3 -01, изготовленных Гомельским заводом измерительных приборов. Для измерения была составлена цепь с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ:

Ag, AgCl	KNO_3 0,1	Мембрана	Исследуемый	Насыщенный	AgCl
	KCl 0,005		раствор	раствор KCl	Ag

Для подготовки электрода к работе его вымачивали в 0,1 М KNO_3 в течение суток и заливали внутрь его приэлектродный раствор 0,1 М $\text{KNO}_3 + 0,005$ М KCl. Калибровка электродов производилась каждый раз непосредственно перед работой. Угол наклона калибровочной кривой близок к теоретическому и составлял 55—57 мВ. Как указывает Камман [39], при работе с биологическими средами на измерительной поверхности электрода образуется слой белка, который может влиять на потенциал электрода, изменяя его на 1—4 мВ. Поэтому при анализе молока перед проведением калибровки использовался измерительный электрод, который помещался на 2—3 мин в анализируемую пробу. Определение нитратов электрометрическим методом выполнялось по известной методике [74].

Формы элементов изучались путем последовательного экстрагирования проб (воздушно-сухое вещество) различными реагентами по усовершенствованной методике В. К. Лукашева, Т. Н. Симуткиной [51], методике Роуза — Джексона [73, 92]. В результате извлекались легкообменные ионы металлов и некоторые карбонаты (1 н. буферным раствором CH_3COONa); подвижные металлоганические комплексы (30%-ной перекисью

водорода); металлы, сорбированные гидроокислами железа, алюминия, кремния (3%-ным раствором HCl); металлы, прочно связанные в структуре вещества (полное разложение нерастворимого остатка смесью концентрированных кислот HNO₃, HClO₄, затем HF, H₂SO₄, HCl). Все вытяжки анализировались на содержание элементов на атомно-абсорбционных спектрофотометрах С-302 и «Сатурн». Общее содержание металлов определялось путем суммирования их концентраций в указанных четырех фракциях.

Определение форм микроэлементов в аллювиальных осадках велось методом постадийных вытяжек со спектральным окончанием, разработанным в Институте геохимии и геофизики [69, 84].

Водорастворимый йод определялся кинетическим роданидно-нитритным методом [43]. Концентрация фтора в природных водах выявлялась фотометрическим методом [80].

Для характеристики геохимической обстановки и полноты гидрохимического анализа определялось содержание растворенного двух- и трехвалентного железа. Определение этих форм железа проводилось в первые сутки после отбора проб вод в полевых условиях. Использовался экспрессный метод колориметрического определения иона закисного железа с α , α -дипиридилем [72]. Общее содержание растворенного железа определялось этим же методом с предварительным восстановлением окисного железа гидросиламином. По разности между найденным общим содержанием железа и содержанием закисной формы вычислялась концентрация окисной формы.

Определение γ -ГХЦГ, ДДТ, ДДД и ДДЕ в почве и воде проводили по следующей методике [6]. Для почвенных проб навеску (20 г) помещали в коническую колбу 250 мл, добавляли 30 мл 2%-ного раствора сульфата натрия и оставляли ее закрытой в течение 30 мин. Затем к увлажненной почве приливали 30 мл ацетона и 60 мл гексана и смесь энергично перемешивали в течение 1 ч. После экстракции смесь разделяли центрифугированием (10 мин при 3000 об/мин). Жидкую фазу сливали в делительную воронку, а остаток почвы из пробирки с помощью 30 мл 2%-ного раствора сульфата натрия и 30 мл ацетона переносили в коническую колбу, добавляли 60 мл гексана и встряхивали в течение 30 мин. Фазы разделяли центрифугированием. Экстрак-

ты объединяли, затем добавляли 180 мл 2%-ного раствора сульфата натрия и встряхивали 3—5 мин. Гексановый слой отделяли от водно-ацетонового, который дважды экстрагировали гексаном (10—15 мл). Гексановый экстракт фильтровали через безводный сульфат натрия, промывали гексаном (5—7 мл). Объединенный гексановый экстракт концентрировали на ротационном испарителе при 40 °С до объема 4—5 мл.

Концентрированный гексановый экстракт, содержащий органические примеси, мешающие определению хлорорганических пестицидов, очищали прибавлением 3—5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь помещали в делительную воронку, перемешивали, переверачивая воронку 5—10 раз. Очистку повторяли до получения бесцветного слоя серной кислоты. Для удаления следов кислоты к гексановому экстракту добавляли 1—2 мл 0,5 н. раствора NaHCO_3 , осторожно перемешивали, нижний слой сливали, а гексановый экстракт промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Промытый экстракт фильтровали через воронку с безводным Na_2SO_4 , после чего упаривали при комнатной температуре досуха.

Для анализа вод на пестициды пробу воды 0,5 л помещали в плоскодонную колбу вместимостью 1 л (колбу, в которой была проба воды, промывали 10 мл гексана), прибавляли 10 г сульфата натрия, 45 мл гексана и перемешивали в течение 10 мин. Содержимое колбы переносили в делительную воронку. После разделения слоев (если слои не разделяются, добавляют 0,5—1 мл этанола) водный, нижний, слой возвращали в колбу для экстракции, гексановый сливали в колбу для сбора экстракта, фильтруя через безводный сульфат натрия. Экстракцию повторяли дважды. Объединенные и высушенные экстракты концентрировали на ротационном испарителе.

Подготовку проб молока, картофеля проводили в соответствии с известными методиками [65]. Из перемешанной средней пробы молока объемом 0,5 л брали аликвоту объемом 50 мл, переносили в колбу, добавляли 2 г сульфата натрия, 25 мл ацетона, перемешивали и приливали 50 мл гексана, после чего экстрагировали 30 мин. Затем смесь центрифугировали при 4000 об/мин. Гексановую, верхнюю, фазу пипеткой переносили в колбу. Экстракцию повторяли. Объединенные экстракты концентрировали и чистили.

Картофель (50 г) на анализ брали из измельченной

средней пробы. Добавляли 2—3 г безводного сульфата натрия, 30 мл ацетона и 60 мл гексана. Встряхивали 15—20 мин и разделяли слои, после чего экстрагировали дважды. Экстракты, как и в других случаях, разделяли, сушили, концентрировали, а затем чистили.

Для анализа растений брали 10 г измельченной травы, заливали 30 мл 2%-ного раствора сульфата натрия и 30 мл ацетона. Перемешивали и доливали 60 мл гексана. Все последующие операции аналогичны описанным ранее. Досуша упаренный образец растворяли в 1 мл гексана. Для анализа брали 2—5 мкл раствора. Определение проводили методом газожидкостной хроматографии с применением детектора постоянной скорости рекомбинации. Колонку заполняли твердым носителем «Chromaton-Super» (0,16—0,20 мм) с 5% неподвижной жидкой фазы OV-17. Использовали метровую стеклянную колонку. Температура колонки 200 °С, детектора 230 °С, испарителя 250 °С. Газ-носитель — азот ($P_{N_2} = 0,58$ атм), скорость его через колонку 40 мл/мин, на поддув 180 мл/мин.

Во время полевых работ из одних и тех же шурфов, из которых отбирались пробы на химический анализ, были взяты покровные породы массой около 1 кг для измерений естественной радиоактивности.

В лабораторных условиях после измельчения проб α -активность измерялась на приборе «Альфа-1», детектор которого представляет собой сочетание люминофора, выполненного на основе сернистого цинка, активированного никелем, и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-49Б; β - и γ -активность — на установках, состоящих из датчиков УСД-1 и пересчетных приборов. Измерения радиоактивности проводились в имп/мин, а результаты пересчитывались на процент-эквивалентное содержание урана путем сравнения счета образцов со счетом эталона с известным содержанием урана.