



•Փորձարարական և տեսական հոդվածներ •Экспериментальные и теоретические статьи•
•Experimental and theoretical articles•

Биол. журн. Армении, 1 (63), 2011

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В РАЗЛИЧНЫХ
ПОЯСАХ АРАГАЦСКОГО МАССИВА**

**Л.А. АРАРАТЯН, Р.Г. РЕВАЗЯН, Э.А. САФРАЗБЕКЯН,
А.Г. САКОЯН, М.Г. АВЕТИСЯН**

*Центр эколого-ноосферных исследований НАН РА, 375025
E-mail: eco-centr@mail.ru*

Исследовались природные воды горно-лугового и лугостепного поясов. Выбитость почв этих поясов, обусловленная бессистемной пастьбой, вызвала их эрозию и деградацию и сказалась на миграции тяжелых металлов в трофической цепи. Выявлены определенные закономерности распределения водорастворимой и связанной форм тяжелых металлов в лизиметрических водах в обоих поясах. Установлено, что наибольшей загрязненностью тяжелыми металлами отличаются лизиметрические воды.

Природные воды - атмосферные осадки – тяжелые металлы – миграция- водорастворимые и прочносвязанные формы

Հետազոտվել են լեռնամարգագետնային և մարգագետնատափաստանային գոտիների բնական ջրերը: Այդ գոտիների հողերի տրոփածությունը՝ պայմանավորված անասունների անկանոն արածեցմամբ, առաջացրել է նրանց էրոզիան և դեգրադացիան և արտահայտվել է տրոփիկ շղթայում ծանր մետաղների միգրացիայի վրա: Հայտնաբերվել են որոշակի օրինաչափություններ՝ կապված տարբեր գոտիների լիզիմետրիկ ջրերում ծանր մետաղների ջրալույծ և կապված ձևերի բաշխման հետ: Պարզվել է, որ ծանր մետաղներով առավել ուժեղ աղտոտվածությամբ առանձնանում են լիզիմետրիկ ջրերը:

Բնական ջրեր – մթնոլորտային տեղումներ – ծանր մետաղներ – միգրացիա- ջրալույծ և ամուր կապված ձևեր

This research covers natural waters of mountain-meadow and meadow-steppe belts. The disturbance of the soils in the noted belts resulted from chaotic grazing induced soil erosion and degradation and impacted HM migration in food chains. The study allowed revealing some regularities in distribution of water soluble and bound forms of HM in lysimetric waters of the both belts. The performed research has also allowed indicating, too, that the highest level of HM pollution falls on lysimetric waters.

Natural waters – atmospheric precipitations – heavy metals – migration - water-soluble and bound forms

Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) давно уже стала одним из главнейших объектов внимания экологии. Содержание ТМ в отдельных объектах биосферы выходит иногда далеко за пределы допустимых концентраций, что заставляет искать пути к их устранению и предупреждению.

Главнейшим при этом является выявление путей, через которые тяжелые металлы проникают в различные звенья трофической цепи. Зачастую применяемый метод исследования загрязнения отдельных объектов бесперспективен, и только комплексный подход, учитывающий всю предварительную цепочку, через которую загрязнители проникают в трофическую цепь, может оказаться радикальным. Он позволит создать общую схему динамики перехода загрязнителей последовательно из одного звена цепи в другой и количественно оценить процессы, происходящие в ней. Комплексный подход к проблеме миграции элементов в последнее время все больше интересует ученых [3], заострено также внимание к необходимости детальных исследований атмосферных осадков как к начальному этапу вовлечения содержащихся в них загрязнителей в миграционный процесс [6].

Загрязнители могут проходить большие расстояния с помощью ветра, а также водным путем, проникая в различные звенья трофической цепи непосредственно или опосредованно через систему атмосферные осадки (снег, дождь) – поверхностные сточные воды – внутрипочвенный сток – речной поток.

Целью исследований было оценить микроэлементный состав природных вод высокогорной экосистемы Арагацского массива и проследить дальнейший путь их миграции при вертикальном стоке через почвенную толщу, придавая большое значение форме содержания тяжелых металлов в исследуемых объектах, поскольку от того, насколько сильно связаны ТМ в них, зависит понимание дальнейшей миграции по вышеуказанной цепи. Эти исследования особенно актуальны в связи с тем, что указанные почвы из-за бессистемного выпаса скота, отличаются сильной выитостью и подвергаются интенсивной эрозии и деградации, в результате чего их экологическое равновесие значительно нарушено. Это, конечно, не может не отразиться на составе инфильтрационных вод и их дальнейшей миграции, вплоть до водных бассейнов и рек, куда они в итоге попадают.

Материал и методика. Исследования проводили в Арагацском массиве в условиях пространства горно-луговых (горно-луговой пояс, альпийская зона, 3250 м над ур.м.) и лугово-степных (лугостепной пояс, Амберд, 2085 м над ур.м.) почв. Для получения инфильтрационных вод использовались лизиметрические установки, поставленные в указанных пунктах; образцы воды брали с глубины почвенного слоя 0-10 и 0-50 см. Содержание тяжелых металлов определяли атомно-абсорбционным методом и методом количественного спектрального анализа.

Результаты и обсуждение. Инфильтрационный поток воды представлен прежде всего атмосферными осадками (дождь, снег, пылевые отложения). Поскольку снежный период в условиях альпийского пояса составляет 8-9 месяцев, то здесь снег как накопитель элементов является главнейшим источником загрязнения вод.

В табл. 1 приведено содержание ТМ в снеге за период 2007-2009 гг.. Обращает на себя внимание значительное различие в содержании ТМ по годам, что может быть обусловлено как колебаниями количества промышленных, бытовых и пр. выбросов по годам, так и изменениями климатических и метеорологических условий, направлением ветра, сроками взятия образцов и другими факторами. Так, в образцах снега, взятых в 2008 г. в два срока - в августе и сентябре, т.е. в течение всего двух месяцев, различия в содержании некоторых элементов (Fe, Mn) уже достигают 7-8.5 раз. Превышение ПДК [5] наблюдается только в образце, взятом 20.10.2008 г., и только по меди, где оно составляет 1,67 раз.

Особый интерес представляет степень растворимости в снеге исследуемых ТМ, как для понимания механизма перехода их из одного объекта в другой, так и с точки зрения вредности для живых организмов. Данные табл.1 показывают, что водорастворимое содержание элементов существенно уступает величине их во взвеси: % связанной во взвеси формы ТМ от валового колеблется в основном в пределах 50,0-96, (относительное содержание связанного Pb несколько меньше и составляет 42.9%).

Таблица 1. Содержание ТМ в снеге из Арагацкого массива, мкг/л талого снега.

Пункт, высота, м над ур. м.	Год	Тип образца	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
Арагац у оз. Кари 3250	2007	взвесь	2.9	0.59	0.12	0.018	0.088	0.059	0.12	0.018
		% от валов.	70.7	96.7	57.1	85.7	80.0	71.1	50.0	42.9
		фильтрат	1.2	0.021	0.088	0.0029	0,026	0.024	0.12	0.024
		% от валов.	29.3	3.3	42.9	14.3	20.0	28.9	50.0	57.1
		валов.	4.1	0.61	0.21	0.021	0.11	0.083	0.24	0.042
	2008 16.08.	валов.	8.7	4.8	2.1	н/о	0.65	1.0	22.6	0.61
	2008 20.10	валов.	63.0	16.7*	17.9	0.11	3.1	0.50	60.6	0.14
	2009	валов.	69..5	4.0	5.0	н/о	0.11	0.17	20.0	0.71
	ПДК ТМ для вод, мкг/л			500	10	100	250	20	500	1000

*Примечание: здесь превышение ПДК для меди составляет 1.67 раз, по другим химическим элементам и водам превышения ПДК не установлено.

Содержание ТМ в дождевой воде (табл.2) в основном находится в пределах, установленных для снега, за исключением цинка, содержание которого здесь почти достигает ПДК. Для снега и дождевой воды установлена сходная картина: в обоих превышение относительно ПДК небольшое и наблюдается только по меди (соответственно в 1.67 и 1.36 раз).

В табл.2 приведены также данные о содержании ТМ в озерной, родниковой и питьевой водах, которые составляют очень небольшую долю в составе вод, просачивающихся через почву. Поэтому целью их охвата в исследованиях была в основном оценка микроэлементного состава этих вод. С учетом вышесказанного мы привели лишь усредненные и максимальные данные о содержании микроэлементов в них.

Озерную воду брали в 2008 и 2009 г.г. с 2 пунктов Арагацкого массива: а) оз. Кари, 3250 м над ур.м., в 3 срока; б) маленькое озерцо, 3100 м над ур.м., в 1 срок. Поскольку данные обоих озер близки, мы усреднили их значения. Полученные результаты показывают, что содержание ТМ здесь незначительно отличается от такового дождевой воды, за исключением меди, среднее значение которого здесь в 8 раз ниже. Как для средних, так и для максимальных значений ТМ в озерной воде не установлено превышения ПДК.

Средние значения ТМ в родниковой воде почти не отличаются от озерной (табл. 2), максимальные же значения или одинаковы с озерной, или выше их: максимум превышения (относительно озерной воды) наблюдается по железу, где он выше в 2.5 раза. Для родниковой воды также не наблюдается превышения ПДК ни для одного из элементов, все значения содержания ТМ здесь значительно ниже ПДК. Преобладание связанной (во взвеси) формы ТМ над водорастворимой в род-

никовой воде (табл.3) для всех без исключения ТМ очень высокое, и содержание их в процентах от валового колеблется в пределах от 81.8 почти до 100; водорастворимого Мо в родниковой воде вообще не было обнаружено. Такое высокое преобладание связанного Мо над водорастворимым можно объяснить тем, что почвы исследуемого нами горно-лугового пояса кислые [1], а поскольку растворимость Мо в кислой среде, в отличие от остальных исследуемых здесь элементов, уменьшается, то он сильнее закрепляется в почве и потому с трудом переходит в водный поток.

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в водах Арагацкого массива, мкг/л.

Пункт	Высота, м над ур. м.	Значение	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
дождевая вода, 2009 г.										
Арагац	3250	единичное	8.5	13.6*	21.7	н/о	0.14	н/о	932	0.51
озерная вода										
Арагац	3250 3100	среднее	9.1	1.7	5.5	0.025	0.40	0.17	13.7	0.48
		максимальн.	16.0	4.0	10.4	0.10	0.64	0.54	22.0	0.69
родниковая вода										
Арагац	3250 3150	среднее	9.9	1.6	4.5	0.016	0.35	0.23	16.3	0.45
		максимальн.	40.0	3.3	10.0	0.087	1.0	0.78	30.0	0.83
питьевая вода, 2009 г.										
Бюракан	1567	единичное	-	0.50	0.50	0.50	0.30	0.06	1.6	0.30

***Примечание:** в дождевой воде превышение ПДК для меди составляет 1.36 раз; по другим химическим элементам и водам превышения не установлено.

Питьевая вода (табл.2) по своему микроэлементному составу наиболее чистая из всех исследованных здесь вод (исключение составляет Мо).

Таблица 3. Содержание прочносвязанной (во взвеси) и водорастворимой (в фильтрате) форм ТМ в родниковой воде альпийского пояса Арагацкого массива.

Пункт, высота, м над ур. м.	Тип обр.	Ед. изм.	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
			Родник у оз. Кари 3250 м 2007 г.	Взвесь	мкг/л	2.6	0.029	0.15	0.011	0.037
		% от вал.	81.8	87.9	88.2	≤100	94,9	84,1	93,8	~100
	Фильтрат	мкг/л	0.58	0.004	0.017	н/о	0.0023	0.007	0.012	0.0047
		% от вал.	18.2	12.1	11.8	-	5,1	15,9	6,2	-

Проследим теперь, что же происходит со всей суммой атмосферных осадков, просачивающихся в итоге через почву (лизиметрические воды) и составляющих внутрипочвенный сток (табл.4). Нетрудно заметить, что содержание ТМ в лизиметрической воде по годам колеблется в более близких пределах, чем в снеге, и это понятно, поскольку почва поглощает некоторое количество ТМ из вод, остальное, наоборот, может вымываться из почвы в воды, в результате чего происходит некоторое сглаживание содержаний их в водном потоке, проходящем через толщу почвы.

Замечается еще одна интересная закономерность: в альпийском поясе валовое содержание ТМ в лизиметрической воде, взятой с верхнего слоя, как правило, выше, чем в толще 0-50 см (за исключением Pb). Наиболее четко это прослеживается в образцах 2007 г, и особенно по Мо, превышение его содержания в верхнем слое относительно нижнего составляет более 14 раз; в образцах лизиметрической воды 2009 г. закономерность в основном та же (хотя и выражена слабее). Объясняется это тем, что в условиях альпийского пояса вегетационный период короткий, процессы разложения веществ в почве ослаблены, и высвобождение элементов из органических соединений затруднено. Кроме того, тяжелые металлы, обладая большим ионным радиусом, сильнее закрепляются в почве, оставаясь в значительной степени в верхних горизонтах; этому способствует также то обстоятельство, что гумус сильнее связывает элементы, особенно микроэлементы [2], чем даже тонкодисперсные, глинистые частицы, а содержание гумуса в горно-луговых почвах более высокое, чем в лугово-степных [4]. Указанные факторы способствуют накоплению ТМ в верхних слоях, препятствуя их вымыванию в грунтовые воды.

Таблица 4. Содержание ТМ в лизиметрической воде по профилю Арагацкого массива, мкг/л.

Пу нкт	Год	Глуби- на, см	Тип обр.	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
Арагац, 3250 м	2007	0 - 10	взвесь	1700	20	500	12.0	50	17	100	8.0
		0 - 50		330	11	240	7.0	12	33	33	19
		0 - 10	филь- трат	580	36	180	89	31	22	130	3.1
		0 - 50		520	9	260	н/о	6.0	4.0	7.0	3.0
		0 - 10	вал.	2280	56	680	101	81	39	230	11
		0 - 50		850	20	500	7.0	18	37	40	22
	2009	0 - 10	вал.	100	4.5	6.0	н/о	1.3	н/о	30	0.88
		0 - 50		41	3.0	6.0	н/о	0.82	н/о	13	0.53
Амберд, 2085 м	2007	0-10	взвесь	480	12	120	0.72	1.0	6.0	14	24
			филь- трат	1200	22	650	н/о	22	17	35	17
			вал.	1680	34	770	0.72	23	23	49	41
	2009	0 - 10	вал.	390	9.0	8.6	н/о	0.82	1.6	64	1.0
		0 - 50	вал.	580	9.1	18.0	н/о	1.2	7.1	160	5.2

То обстоятельство, что содержание свинца в лизиметрической воде с верхнего слоя меньше (Арагац, 2007г, Амберд, 2009 г) или наблюдается небольшая разница между слоями (Арагац, 2009г) может быть объяснено тем, что из-за использования в последние 1-2 десятилетия бензина, свободного от примесей свинца, резко сократилось поступление его в биосферу, в связи с чем, очевидно, мы имеем дело в основном с постепенным вымыванием его из почвы.

В условиях лугово-степной почвы (Амберд, 2085 м над ур.м., лугостепной пояс) картина обратная: здесь главным образом наблюдается увеличение с глубиной валового содержания ТМ в лизиметрической воде. Объяснение то же: в противоположность альпийскому поясу, вегетационный период здесь длится намного дольше, климат теплее, а содержание гумуса меньше, что способствует вымыванию ТМ в нижние слои.

Рассмотрим теперь растворимые (в фильтрате) и прочносвязанные (во взвеси) содержание ТМ в лизиметрической воде Арагацкого массива (табл.4). Данные

показывают, что в горно-луговом поясе (2007г.) содержание ТМ как во взвеси, так и в фильтрате лизиметрической воды, взятой с верхнего слоя почвы, в основном выше по сравнению со слоем 0-50 см, т.е. общая закономерность та же, что и для валовых форм ТМ; объяснением этому, очевидно, могут служить те же доводы, что приводились выше для валового содержания. В лугостепном поясе (Амберд, 2007г.), наоборот, в слое 0-10 см содержание ТМ в фильтрате в основном заметно выше по сравнению со взвесью.

Таблица 5. Превышение содержания тяжелых металлов ПДК в лизиметрической воде Арагацкого массива (n раз).

Пункт, высота, м над ур.м.	Год	Глубина, см	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
Горно-луговой пояс										
Арагац, 3250	2007	0-10	4.6	5.6	6.8	-	4.1	-	-	1.1
		0-50	1.7	2.0	5.0	-	-	-	-	2.2
	2009	0-10	-	-	-	-	-	-	-	-
		0-50	-	-	-	-	-	-	-	-
Лугостепной пояс										
Амберд, 2085	2007	0-10	3.4	3.4	7.7	-	1.2	-	-	4.1
		0-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	0-50	1.2	-	-	-	-	-	-	-

Для сопоставления водорастворимого и прочносвязанного содержания ТМ в лизиметрической воде рассмотрим рисунок. Из данных видно, что количественное соотношение элементов взвесь/фильтрат для слоя 0-10 см (рис.) в горно-луговом поясе свидетельствует в пользу взвеси или колеблется около к 50%, а в двух случаях (Mo, Cu) содержание в фильтрате заметно преобладает. Еще четче указанная картина выражена для слоя 0-50 см. В лугостепном поясе картина обратная: почти по всем элементам соотношение взвесь/фильтрат не в пользу взвеси. Объяснения те же, что и для валовой формы ТМ: из-за более длительного теплого климата органическое вещество почвы в лугостепном поясе успевает разложиться, а ТМ переходят в более растворимые формы и вымываются в нижние горизонты. Этому способствуют также более интенсивные процессы метаболизма растений и обмена веществ в системе почва-растение в лугостепном поясе. Мы уже видели, что превышение ПДК, и то очень небольшое, наблюдалось лишь по меди для снега (2008 г) и дождевой воды (2009г) – оба в горно-луговом поясе. Картина иная для лизиметрических вод. Данные табл.5. показывают, что в лизиметрических водах 2007 г. в обоих поясах наблюдаются ощутимые превышения ПДК по одним и тем же элементам (Fe, Cu, Mn, Ni и Pb), которые для слоя 0-10 см близки, хотя неодинаковы для различных элементов: в лугостепном поясе превышение ПДК по Mn выше, а по Fe, Cu, и Ni ниже по сравнению с лизиметрическими водами горно-лугового пояса, взятыми с того же слоя 0-10 см; максимум превышения ПДК наблюдается по Mn (6.8 и 7.7). Для лизиметрических вод горно-лугового пояса, взятых со слоя 0-50 см, превышение ПДК заметно ниже. В образцах 2009 г. превышение ПДК наблюдалось только в лугостепном поясе (для слоя 0-50 см) и лишь по Fe.

Таким образом, исследование вод Арагацкого массива показало, что озерная, родниковая и питьевая воды отличаются небольшим содержанием ТМ. В снеговой и дождевой водах содержание ТМ выше, в них наблюдается небольшое превышение ПДК по меди. Наиболее обогащены ТМ лизиметрические воды, где превышение ПДК наблюдается по Fe, Cu, Mn, Ni и Pb и достигает 7.7 раз (для Mn). Установлено, что содержание ТМ в лизиметрической воде горно-лугового пояса, взятой с верхнего слоя почвы (0-10 см), выше, чем в слое 0-50 см, т.к. здесь из-за

длительного холодного климата процессы разложения органических веществ и высвобождение ТМ ослаблены. В лугостепном поясе в противоположность альпийскому с глубиной содержание ТМ в лизиметрической воде повышается. Относительное содержание форм ТМ в лизиметрической воде горно-лугового пояса говорит в основном в пользу прочносвязанной формы (во взвеси); в лугостепном поясе, наоборот, относительное содержание водорастворимой формы ТМ в лизиметрической воде выше, чем связанной.

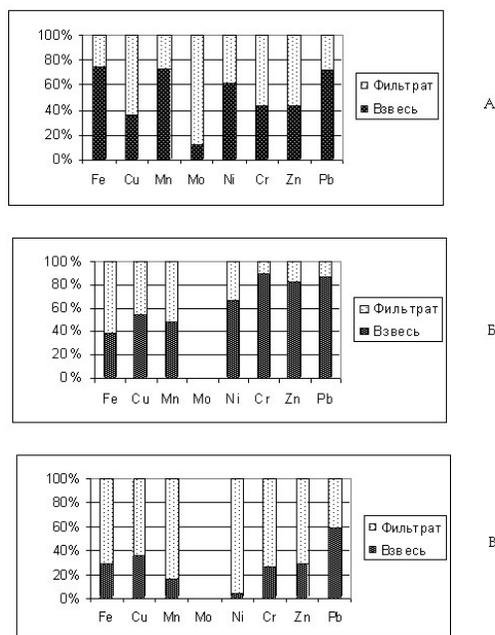


Рис.1. Относительное содержание водорастворимой (в фильтрате) и связанной (во взвеси) форм тяжелых металлов в лизиметрической воде горно-луговых (А - со слоя 0-10 см, Б – со слоя 0-50 см) и лугово-степных (В – со слоя 0-10 см) почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимическая характеристика почв СССР. Республики Закавказья. Академия наук СССР, Почвенный институт им. В.В.Докучаева. Изд-во "Наука", Москва, 320 с., 1965.
2. Араратян Л.А. Миграция щелочных элементов (К, Na, Rb, Li) в системе почва-растение в условиях Армянской ССР. Автореф. канд.дисс. Ереван, 31, 1974.
3. Пихлак А.-Т.А. О влиянии подземных вод и атмосферных выпадений на состав воды некоторых малых лесных озер северо-восточной Эстонии. Экологическая химия, 11, 4, 217-236, 2002.
4. Почвы Армянской ССР (под редакцией Р.А.Эдиляна, Г.П.Петросяна, Н.Н. Розова).. Изд-во "Айастан", Ереван., 383, 1976.
5. Сахаев В.Г., Щербицкий Б.В. Справочник по охране окружающей среды. Изд-во "Будівельник", Киев, 149, 1986.
6. Яхнин Э.Я., Томолова Э.В., Чекушин В.А., Салминен Р. Сравнительный анализ данных о составе атмосферных осадков и снежного покрова на территории Ленинградской области и юго-восточной Финляндии и уточнение параметров атмосферного выпадения тяжелых металлов. Экологическая химия, 12, 1, 1-12, 2003.

Поступила 22.09.2010