



Биол. журн. Армении, 2 (65), 2013

К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РЕЧНЫХ ВОД

Л.А. АРАРАТЯН, Р.Г. РЕВАЗЯН, Э.А. САФРАЗБЕКЯН

*Центр эколого-ноосферных исследований НАН РА
levon.araratyan@gmail.com*

Исследовались инфильтрационные воды альпийского и луго степного поясов и воды реки Амберд. Ранняя и бессистемная пастьба привела к эрозии почв и деградации указанных экосистем и сказалась на миграции тяжелых металлов (ТМ). Выявлено, что наиболее стабильны по расположению в геохимических рядах Fe, Mn, Zn (первые места) и Pb, Mo (последние места), а также Cu. Установлено, что речные воды наследуют многие показатели инфильтрационных вод: расположение ТМ в геохимических рядах, превышение тяжелыми металлами ПДК во всех исследуемых водах по одним и тем же элементам, соотношение форм ТМ.

Горные экосистемы – лизиметрические и речные воды – тяжелые металлы (ТМ) – водорастворимые и связанные формы – трансформация

Հետազոտվել են ալպյան ու մարգագետնատափաստանային գոտիների ինֆիլտրացիոն ջրերը և Ամբերդ գետի ջուրը: Վաղ և անկանոն արածեցումը հանգեցրին հողերի էրոզիային ու նշված էկոհամակարգերի դեգրադացմանը և արտահայտվել են ծանր մետաղների (Մ) միգրացիայի վրա: Պարզվել է, որ ըստ իրենց տեղի երկրաքիմիական շարքերում առավել կայուն են Fe, Mn, Zn (առաջին տեղերում), Pb, Mo (վերջին տեղերում) և Cu: Հայտնաբերվել է, որ գետի ջրերը ժառանգում են ինֆիլտրացիոն ջրերի ցուցանիշները՝ Մ տեղադրումը երկրաքիմիական շարքերում, նրանց գերազանցումը ՍԹԿ-ն բոլոր հետազոտված ջրերում՝ միևնույն տարրերի նկատմամբ, Մ ձևերի հարաբերությունը:

Լեռնային էկոհամակարգեր – լիզիմետրիկ և գետի ջրեր – ծանր մետաղներ (Մ) – ջրալույծ և կապված ձևեր – տրանսֆորմացիա

Infiltration waters of alpine and meadow-steppe belts and waters of Amberd River were studied. Early-scheduled and unregulated grazing has led to soil erosion and degradation of the noted ecosystems and has impacted migration of heavy metals as well. As indicated, the most stable in respect to their position in geochemical series are Fe, Mn, Zn (first positions) and Pb, Mo (final positions) as well as Cu. It is established that river waters inherit a number of indices of infiltration waters, namely, heavy metals position in geochemical series, heavy metals excesses vs. MAC values in all the studied waters in respect to the same elements as well as relations between forms of heavy metals.

Mountain ecosystems – lizimetric and river waters – heavy metals (HM) – water-soluble and bound forms – transformation

В связи с ростом населения, развитием техники и увеличением количества транспортных средств загрязнение природной среды получило еще большее распространение, и потому в настоящее время много внимания уделяется проблемам его

зайственных животных, приведший к стоптанности почв и оголению почвенного покрова, в результате чего они оказались в состоянии деградации [1]: усилились процессы эрозии, уменьшилось содержание гумуса, упало плодородие почв и снизилась урожайность столь важных для республики сенокосов и пастбищ. В результате нарушился также естественный ход процессов миграции химических элементов: уменьшение урожайности растений привело к снижению потребления растениями питательных элементов, что создало их избыток в почве и инфильтрационных водах и увеличило вымывание их и загрязнение грунтовых и речных вод, служащих одним из основных важнейших ирригационных источников в республике.

Целью наших исследований было определить микроэлементный состав почвенных (инфильтрационных) и речных вод высокогорных экосистем Арагацкого горного массива, установить их трансформацию при переходе от более высокогорных по вертикальной поясности экосистем к нижележащим и далее к речной воде для выявления закономерностей изменения транзитных потоков ТМ, являющихся также важным связующим звеном между экосистемами. В исследованиях охвачены не только валовые и связанные формы микроэлементов, служащие их запасным фондом в почве, но и водорастворимые формы ТМ, поскольку именно они, являясь наиболее подвижными, в конечном счете определяют состояние экосистем.

Исследование процессов формирования микроэлементного состава речных вод будет способствовать пониманию трансформации транзитных потоков тяжелых металлов, начиная с альпийского пояса, где инфильтрационные (лизиметрические) воды составляют начальный цикл их формирования (исток реки) и далее – сверху вниз по вертикальной поясности, что будет способствовать разработке мероприятий по устранению процессов деградации и восстановлению нарушенного равновесия экосистем.

Материал и методика. Исследования проводились в Арагацком горном массиве, в условиях распространения горно-луговых (альпийский пояс, 3250 м н.у.м.) и луговостепных (луговостепной пояс, Амберд, 2085, 1567 м н.у.м.) почв. Для луговостепных и горнолуговых почв характерны высокое содержание гумуса и кислая реакция [3], которые являются одним из главнейших факторов воздействия на миграцию ТМ. Для получения инфильтрационных вод использовались лизиметрические установки, поставленные в указанных пунктах; образцы лизиметрических вод с исследуемых почв брались с глубины 0-10 и 0-50 см. Содержание тяжелых металлов определялось атомно-абсорбционным методом.

Результаты и обсуждение. Формирование речных вод начинается с атмосферных осадков, что обсуждалось нами ранее [2]. Дальнейший ход потока ТМ с инфильтрационными водами через их вертикальный сток проходит через почвенный слой исследуемых нами экосистем, претерпевая ряд трансформаций при взаимодействии с органическим веществом почвы и его минеральным поглощающим комплексом; к примеру, установлено, что если в атмосферных осадках исследуемые металлы находятся в катионной форме, то “при взаимодействии с почвенными элементами образуются отрицательно заряженные комплексные соединения металлов с различными фракциями органического вещества, что существенно меняет характер их миграционной способности по почвенному профилю” [4]. В итоге формируется речной поток (или водный бассейн) с определенным химическим составом, зависящим от экологического состояния вышерасположенных экосистем.

В табл. 1 и 2 приведены полученные нами данные о содержании ТМ в лизиметрических и речной водах исследуемых экосистем массива г. Арагац. Данные показывают, что содержание ТМ в лизиметрических водах по годам может колебаться в широких пределах, что обусловлено как климатическими условиями, так и сроками взятия образцов [2].

Табл. 1. Содержание ТМ в лизиметрической воде по профилю г. Арагац, мкг/л

Пункт	Год	Глубина, 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	сухой ост.	580	36	180	89	31	22	130	3.1	
		0 - 50		520	9	260	н/о	6.0	4.0	7.0	3.0	
	2009	0 - 10	вал.	2280	56	680	101	81	39	230	11	
		0 - 50		850	20	500	7.0	18	73	40	2.2	
		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	
			сухой ост.	1200	22	650	н/о	22	17	35	17	
			вал.	1680	34	770	0.72	230	23.0	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
			ПДК ТМ для вод (мкг/л) [5]			500	10	100	250	20	500	1000

Табл. 2. Содержание ТМ в речной воде массива г.Арагац, мкг/л

Пункт	Высота абс., м	Дата взятия обр.	Тип обр.	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
р. Амберд	1567	1.08.07г	взвесь	880	17	55	3.3	22	8.8	33	5.5
			сух.ост.	580	6.9	46	1.2	8.0	3.5	8.0	5.8
			вал.	1460	23.9	101	4.5	30.0	12.3	41.0	11.3
		16.7.08г	вал.	96	4.0	4.7	н/о	1.6	0.42	13.5	0.75
		20.10.08г	вал.	22	3.3	8.9	0.13	0.90	0.88	20.0	0.44
		Пункт 1 Пункт 2	28.07.09г	вал.	15.5	12.0	6.0	н/о	0.15	н/о	13.5
	вал.		17.5	1.1	6.3	н/о	0.28	н/о	6.3	0.61	

Ниже приведены геохимические ряды ТМ, составленные по величине их содержаний в лизиметрических и речной водах.

Альпийский пояс

1. Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Cr > Mo > Pb - 0-10 см, связанная форма (взвесь)
2. Fe > Mn > Zn = Cr > Pb > Cu > Ni > Mo - 0-50 см, “ – “
3. Fe > Mn > Zn > Mo > Cu > Ni > Cr > Pb - 0-10 см, водорастворимая форма (лизиметрический фильтрат)
4. Fe > Mn > Cr > Zn > Cu > Ni > Mo > Pb - 0-50 см, “ – “

Лугостепной пояс

5. Fe > Mn > Pb > Zn > Cu > Cr > Ni > Mo - 0-10 см, связанная форма (взвесь)
6. Fe > Mn > Zn > Cu = Ni > Cr = Pb > Mo - 0-10 см, водорастворимая форма (фильтрат)

р. Амберд

7. Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Cr > Pb > Mo - связанная форма (взвесь)
8. Fe > Mn > Zn = Ni > Cu > Pb > Cr > Mo - водорастворимая форма (фильтрат)

Нетрудно заметить, что содержание Fe, Mn и Zn соответственно их распространенности в природе находится в основном в первых рядах; Zn лишь в 2 случаях уступает свое место, переходя на соседнее, 4-е место. По той же причине конечные места в рядах занимают Mo и Pb (в основном 6-8 места). Кроме того, обладая большим ионным радиусом, а также вследствие своего малого содержания они труднее переходят в раствор, при этом для Mo большую роль играет также то обстоятельство, что он сильнее связывается почвенным поглощающим комплексом при кислотной реакции почв (которая свойственна для горно-луговых, а также лугово-степных почв) [6].

Стабильно расположение меди в указанных рядах: в 6 случаях он занимает 6-е место и лишь в 2 случаях опускается или поднимается на одно место. Наибольшим изменениям в расположении в геохимических рядах подвержены Cr – 3-7 и Ni – 4-7 места.

Если теперь рассмотрим какие элементы подвержены наибольшим изменениям местоположения в геохимических рядах в лизиметрических растворах, взятых с разной глубины, то увидим, что в альпийском поясе свинец перешел с последнего места, где он был в рядах для слоя 0-10 см, на 4-е место – в слое 0-50 см (прочносвязанная форма); для водорастворимой формы в том же поясе примерно такие же большие переходы в геохимических рядах отмечаются по хрому и молибдену. Наибольшая разница в расположении в геохимических рядах между различными формами ТМ в лизиметрическом растворе, взятом с одной и той же глубины, наблюдается по молибдену (слой 0-10 см) и свинцу (0-50 см).

В лугостепном поясе наибольшая разница в рядах между обеими формами также наблюдается по свинцу.

Для речной воды наблюдается почти полное сходство геохимических рядов ТМ обеих форм.

Ниже приводятся геохимические ряды валовых содержаний ТМ в лизиметрической и речной водах, составленные по их среднегодовым значениям.

1. Альпийский пояс: Fe > Mn > Cr > Zn > Cu > Ni > Mo > Pb - 0-50 см
2. Лугостепной пояс: Fe > Zn > Mn > Cu > Cr > Pb > Ni > Mo - 0-50 см
3. р. Амберд: Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr = Pb > Mo

Данные показывают, что наибольшая разница в расположении валовых содержаний ТМ в геохимических рядах – для лизиметрических вод разных поясов и в воде р. Амберд наблюдается по хрому, причем примечательно, что Cr по мере перехода вниз по вертикальной поясности к р. Амберд, с 3-го места в альпийском поясе переходит на 5-е (в лугостепном поясе) и далее на 6-е – в речной воде, т.е. происходит его постепенное связывание почвенным слоем в основном, гумусом и почвенным поглощающим комплексом. Колебания в расположении ТМ в геохимических рядах по остальным элементам небольшие (одно – два места).

На рис.1 приведено относительное содержание связанной во взвеси и водорастворимой форм ТМ в лизиметрической и речной водах массива Арагац. Нетрудно заметить, что в альпийском поясе относительное содержание связанной формы для слоя 0-10 см (А) колеблется по разным элементам в пределах 12-73%, составляя в среднем около 50%. Наиболее высоко относительное содержание связанной формы отмечены по железу, марганцу и цинку, а наиболее низкое – по молибдену и меди. В лизиметрических растворах, прошедших через слой 0-50 см, это соотношение резко меняется: здесь нижний предел связанной формы составляет около 50% (за небольшим исключением по железу), а верхний достигает 90%. И это естественно: из лизиметрических растворов, прошедших через слой 0-50 см, легкорастворимые формы ТМ поглощаются почвенным поглощающим комплексом и гумусом, в результате чего доля связанных форм в нем существенно повышается. Наиболее высоким относительным содержанием связанных форм ТМ в этом слое отличаются Cr, Pb и Zn, т.е. именно те ТМ, которые относятся к числу наименее растворимых.

В лугостепном поясе относительное содержание связанных форм в лизиметрическом растворе, взятом из слоя 0-10см, ниже по сравнению с тем же слоем горно-луговых почв (альпийский пояс): здесь оно почти для всех элементов не превышает 40%, а по никелю опускается до нескольких процентов, и лишь по свинцу отмечается его повышение до 60%. Последнее объясняется тем, что ионный радиус свинца наиболее высокий по сравнению с другими ТМ, и потому он сильнее закрепляется почвенными частицами (взвесь) и труднее переходит в раствор [6].

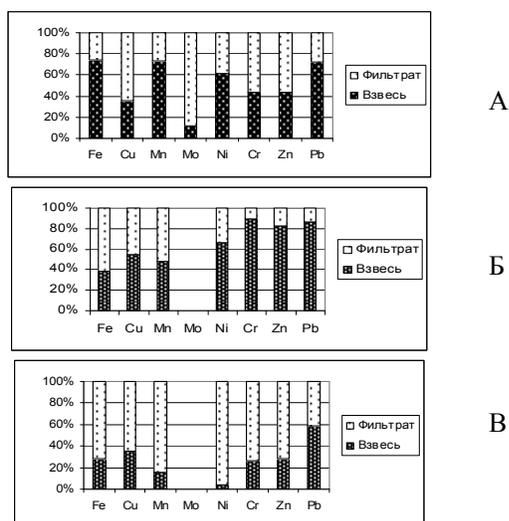


Рис.1. Относительное содержание водорастворимой (в фильтрате) и связанной (во взвеси) форм тяжелых металлов в лизиметрической воде горно-луговой (А – со слоя 0-10 см, Б – со слоя 0-50 см), лугово-степной (В – со слоя 0-10 см) почв и в воде р. Амберд (Г).

В речной воде относительное содержание связанной формы ТМ высокое и колеблется в сравнительно близких пределах (50-80%).

Мы попытались оценить экологическое состояние лизиметрической и речной вод для оценки риска загрязнения тяжелыми металлами исследуемых вод (табл. 3).

Табл. 3. Превышение содержания тяжелых металлов ПДК в лизиметрической и речной водах Арагацкого горного массива (n раз)

Пункт, высота абс., м.	Год	Глубина, см	Fe	Cu	Mn	Mo	Ni	Cr	Zn	Pb
Лизиметрическая вода										
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	-	-	-	-	-	-	-	-
Амберд, 2085	2007	0-10	3.4	3.4	7.7	-	1.2	-	-	4.1
		0-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	2009	0-50	1.2	-	-	-	-	-	-	-
Речная вода										
р.Амберд, 1567	2007	-	2.9	2.4	1.0	-	1.5	-	-	1.1

Нетрудно заметить, что в образцах 2009 г. превышение ПДК, причем очень небольшое, наблюдается только по железу (1.2 раз), содержание марганца близко к ПДК, а остальных исследуемых элементов заметно ниже него.

Сравнение величин превышения ПДК для образцов 2007 г. показывает довольно интересную картину: в лизиметрических растворах горно-луговых почв, взятых с глубины 0-10 см., превышение тяжелыми металлами их ПДК выше, чем со слоя 50 см, за исключением свинца. Превышение тяжелых металлов ПДК в лизиметрических растворах лугостепного пояса, взятых с глубины 0-10 см, близко к таковому для альпийского пояса (0-10 см).

В речной воде превышение ПДК ТМ низкое и колеблется в более узких пределах (1.1-2.9) по сравнению с лизиметрическими водами обоих поясов (1.1-7.7). Заслуживает внимания то обстоятельство, что превышение ПДК ТМ в исследуемых водах (лизиметрических и речной) наблюдается по одним и тем же элементам, а именно Fe, Cu, Mn, Ni, Pb.

Резюмируя вышеизложенное, можем сказать, что геохимические ряды, составленные по содержанию ТМ, показали довольно четкую картину, свидетельствующую о стабильности и идентичности (для лизиметрических растворов и речной воды) расположения в них Fe, Mn и Zn (в основном первые 3 места), а также Mo и Pb (последние 2 места) для обеих форм ТМ в лизиметрических растворах и речной воде, хотя в отдельных случаях мы можем зафиксировать резкий переход металлов в рядах (например, для связанной формы Pb – переход его на третье место в геохимическом ряду ТМ в лугостепном поясе). Из остальных металлов наибольшим изменениям в расположении в рядах подвержены Cr и Ni, а стабильнее всех расположено медь. Наблюдается почти полное сходство рядов водорастворимой и связанной форм ТМ в речной воде. Соотношение связанная / водорастворимая формы ТМ в лизиметрических растворах, взятых со слоя 0-10 см, или колеблется около 50% (альпийский пояс), или заметно ниже его (лугостепной пояс); в лизиметрическом растворе, взятом со слоя 0-50 см (альпийский пояс), его соотношение значительно выше (в основном 50-90%), поскольку при прохождении через большой слой почвы (50 см) из лизиметрического раствора легко растворимые формы ТМ сильнее поглощаются почвенным поглощающим комплексом. По той же причине указанное соотношение форм ТМ для речной воды близко к таковому для лизиметрической воды, взятой со слоя 50 см.

Большое сходство наблюдается также в превышении величин ПДК тяжелых металлов: коэффициент превышения ПДК для речной воды наблюдается по тем же металлам, что и для лизиметрических растворов (Fe, Cu, Mn, Ni, Pb), а величины превышения ПДК тяжелыми металлами для речной воды (1.1-2.9) укладываются в пределы, установленные для лизиметрических растворов (1.1-7.7).

Как видим, речные воды в значительной степени наследуют многие показатели лизиметрических растворов (расположение ТМ в геохимических рядах, соотношение форм ТМ, близкие пределы превышения содержания одних и тех же металлов их ПДК в лизиметрической и речной водах).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Սաքրյան Ա.Գ.* Կենսածին տարրերի հոսքերի ակտրոպոզեն տրանսֆորմացիան լեռնալիկն էկոհամակարգերում և դրանց կանխատեսումը: Թեկնածուական սեղմագիր, Երևան, 26 էջ, 2012:
2. *Արարտյան Լ.Ա., Ղևազյան Բ.Գ., Տափազեյան Ջ.Ա., Տափազյան Ա.Գ., Ավետիսյան Մ.Գ.* Особенности распределения форм тяжелых металлов в природных водах в различных поясах Арагацского массива. Биолог. журн. Армении. 63, 1, с.23-30. 2011.
3. *Բաբայան Գ.Բ.* Агрохимическая характеристика горно-луговых почв Арм.ССР. Ереван, АН Арм. ССР, 134 с., 1982.
4. *Կոչարյան Ա.Գ., Գուսև Ե.Մ.* Особенности трансформации химического состава атмосферных осадков при их взаимодействии с почвенным покровом подзоны южной тайги Европейской территории России. Вода: химия и экология, 1, с. 3-10, 2012.
5. *Տախաև Բ.Գ., Շերբիցկիյ Բ.Վ.* Справочник по охране окружающей среды. Изд-во "Будівельник", Киев, 149с., 1986.
6. *Կիտլյանովա Ա.Ա.* О поведении цезия и рубидия в почвах. "Почвоведение", 3, с.53-61, 1962.

Поступила 14.08.2012