

В. Л. Ананян, Л. А. Араратян

СОДЕРЖАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АТМОСФЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ПОЧВЕННО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОН АРМССР

Одним из основных звеньев круговорота веществ в природе являются атмосферные осадки. Считается, что некоторые, так называемые циклические элементы, приносятся даже за тысячу километров морскими ветрами. К таким элементам, в частности, относят Na, Se, I, Li, Rb, B, Cs. Однако формирование химического состава поверхностных вод и атмосферных осадков в континентальных ландшафтах происходит преимущественно за счет выветривания горных пород, разложения органических остатков растительных и животных организмов (1). Большое значение имеет также атмосферная миграция пыли, особенно в аридных областях. В последние десятилетия к природным процессам присоединились техногенные процессы, приведшие к количественным изменениям в миграции ряда редких и рассеянных элементов в биологическом круговороте, а также к вовлечению новых, чуждых биосфере веществ. К таким веществам можно отнести радиоактивные изотопы — продукты ядерного распада (2), а также многочисленные органические и минеральные продукты и их отходы.

В связи с этим представляется весьма важным изучение миграции естественных и искусственных химических веществ в различных звеньях круговорота. В настоящее время изучение атмосферных осадков проводится в международном масштабе в различных научных аспектах.

В Институте агрохимических проблем и гидропоники АН Арм ССР изучение атмосферных осадков ведется в течение многих лет в агрохимическом плане с целью определения питательных веществ, выпадающих на территории АрмССР (3 — 6). Охвачен и радиобиологический аспект, имеющий целью изучение уровня радиоактивного загрязнения атмосферных осадков глобальными радионуклидами (7), а также содержания естественных радиоактивных элементов, в том числе калия и рубидия.

Целью данной работы являлось изучение содержания калия, рубидия и их элементов-аналогов натрия и лития, т.е. ряда щелочных элементов и их соотношения в атмосферных отложениях в различных почвенно-климатических условиях АрмССР.

Исследования проводились в трех пунктах, характеризующих зоны: полупустынных степей - I-Е (Ереван); лугостепную - II-С (Севан); лесную - III-Д (Дилижан). Пункты эти образуют вертикальный профиль от Араратской долины на северо-восток.

Применен метод седиментации из неограниченного объема воздуха, при котором учитывалось суммарно все, что выпадает на 1 м² поверхности. Сюда входят атмосферные осадки плюс пылевые отложения. В выбранных пунктах на столбах высотой 1,5 м установлены по 3 кюветы из нержавеющей стали, общей площадью в 0,6 м². Дно кюветы застилавалось фильтровальной бумагой. Образцы брались каждые 15-30 дней. После выпаривания и озоления определялась величина отложений в г/м², в которой суммировались воднорастворимые зольные вещества атмосферных осадков и пылевых, золовых отложений. Калий и натрий определялись пламенным фотометром после озоления и растворения осадка в 0,5 н серной кислоты. Рубидий и литий определяли в золе спектральным методом на спектрографе ИСП-51.

В табл. 1 приведены величины отложений по сезонам и за год, а также количество выпавших атмосферных осадков. Данные показали, что величины отложений неравномерно распределяются по сезонам. В полупустынной зоне их больше зимой и летом, в черноземной - летом и осенью, а в лесной - весной и летом. По пунктам наблюдается четкая картина уменьшения отложений от полупустынной к лугостепной и лесной зонам. В лесной зоне (III-Д) содержание зонального остатка атмосферных отложений было вдвое меньше, чем в полупустынной.

Таблица 1

Величины отложений и атмосферные осадки
(З-зима, В-весна, Л-лето, О-осень)

Пункты	Атмосферные отложения					Осадки мм/год
	г/м ²				кг/га за год	
	З	В	Л	О		
I-Е	24,60	10,82	31,11	22,62	891,5	183
II-С	7,72	10,46	13,01	18,59	497,8	492
III-Д	3,75	12,80	13,66	9,40	396,1	472

Количество атмосферных осадков в 1970 г. было низким по сравнению со средними многолетними данными (7). Наблюдается отрицательная зависимость между количеством атмосферных осадков и величиной отложений: коэффициент корреляции по нашим многолетним данным (7) составил $-0,82 \pm 0,09$.

Содержание элементов в отложениях по сезонам резко меняется (табл. 2). В полупустынной зоне наименьшее содержание элементов наблюдалось весной, а в лугостепной и лесной зонах - зимой.

Четкая картина распределения щелочных элементов в отложениях по сезонам (табл. 3) наблюдается в лугостепной зоне (II-С). Содержание калия во все времена года выше, чем натрия, а лития больше, чем рубидия. В лесной зоне содержание лития и рубидия в отложении

Таблица 2

Количество осадков и содержание щелочных элементов по сезонам

Пункт	Сезон	Осадки, мм	мг/м ²			
			K	Na	Rb	Li
1-Е	З	104,0	172,0	290,0	0,49	0,98
	В	50,4	64,9	78,0	0,39	0,39
	Л	13,9	186,0	124,0	1,24	1,24
	О	15,4	158,0	126,0	0,59	0,95
П-С	З	107,3	84,9	43,0	0,23	0,32
	В	173,5	104,6	92,0	0,31	0,58
	Л	98,8	104,1	93,0	0,39	0,72
	О	112,9	130,1	74,0	0,56	1,11
Ш-Д	З	78,9	30,0	34,0	0,08	0,09
	В	135,6	153,6	98,0	0,56	0,54
	Л	180,1	287,7	120,0	0,31	0,32
	О	77,5	131,6	97,0	0,37	0,37

Таблица 3

Ряды щелочных элементов по содержанию их в атмосферных отложениях и показатели наибольших колебаний в течение года

Пункт	Сезон	Ряды	Колебания, в раз			
			K	Na	Rb	Li
1-Е	З	Na > K > Li > Rb	2,8	3,7	3,1	3,1
	В	Na > K > Li = Rb				
	Л	K > Na > Li = Rb				
	О	K > Na > Li > Rb				
П-С	З	K > Na > Li > Rb	1,5	2,1	2,4	3,4
	В	K > Na > Li > Rb				
	Л	K > Na > Li > Rb				
	О	K > Na > Li > Rb				
Ш-Д	З	Na > K > Li = Rb	9,5	3,5	7,0	6,0
	В	K > Na > Li = Rb				
	Л	K > Na > Li = Rb				
	О	K > Na > Li = Rb				

ях одинаковое по сезонам. В полупустынной зоне элементы меняют свои места в зависимости от времени года.

По данным Давтяна и Варданян (4) наибольшие колебания в поступлении K и Na с осадками в исследованных ими 18-и пунктах в АрмССР за три года доходили до 5-6 раз, в среднем они составили 2,5-2,5 раз. Приведенные в табл. 3 данные показывают, что такие же колебания наблюдаются по сезонам в пунктах I-E, II-C, а вот в лесной зоне (III-D) они значительно больше. Это можно объяснить тем, что запыленность воздуха, которая сравнительно выше в первых двух пунктах, особенно в полупустынной зоне, выравнивает различия в содержании минеральных веществ по сезонам. В лесу же пыли меньше и процессы миграции проявляются в более чистом, неискаженном виде. Корреляционный анализ показал, что в лесной зоне между величиной атмосферных осадков и содержанием калия и натрия отмечается положительная тесная зависимость, равная соответственно: $r = 0,96 \pm 0,19$ и $0,71 \pm 0,49$. Для рубидия и лития отмечается тенденция к положительной корреляционной зависимости ($r = 0,37$ и $0,44$). Для других пунктов корреляционной зависимости не наблюдается вовсе. Содержание Na, Rb и Li в годовых атмосферных отложениях выше в полупустынной зоне (табл. 4), что является результатом повышенного количества пыли. Калий несколько отклоняется от этой закономерности.

Таблица 4

Годовое выпадение K, Na, Rb, Li с атмосферными отложениями (1970)

Пункт	K		Na		Rb		Li	
	кг/га	% от отлож.	кг/га	% от отлож.	кг/га	% от отлож.	кг/га	% от отлож.
I - E	5,8	0,65	6,2	0,69	0,027	0,003	0,034	0,003
II - C	4,2	0,85	3,0	0,60	0,015	0,003	0,027	0,005
III - D	6,0	1,50	3,5	0,89	0,013	0,003	0,013	0,003

Представляется интересным сравнить отношения элементов в атмосферных отложениях и почвах. В табл. 5 приведены данные крайних показателей отношений элементов в различных типах почв Армении и атмосферных отложениях. Как видим, отношения Rb/K, Na/K и

Li/Na в отложениях находятся в пределах колебаний, наблюдаемых для различных почв АрмССР, отношения же Rb/Li отличаются. В почвах, как правило, содержание рубидия больше, чем лития. Средние показатели их в почвах АрмССР равны, соответственно, $6,2 \cdot 10^{-3}\%$ и $4,0 \cdot 10^{-3}\%$ (8). В атмосферных же отложениях (в трех пунктах) содержание лития колебалось от $2,4 \cdot 10^{-3}$ до $6,0 \cdot 10^{-3}\%$, а рубидия от $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $4,4 \cdot 10^{-3}\%$, т.е. лития было больше или равно рубидию. Чем же объясняется повышенное или равное с рубидием содержание лития в атмосферных отложениях?

Еще в 1916г. Гедройц (9) установил, что по интенсивности поглощения и обмена в почве катионы располагаются в ряд $Rb > K > Na > Li$, соответствующий уменьшению величины ионного радиуса ка-

Таблица 5

Отношение щелочных элементов в атмосферных отложениях
(по сезонам и за год) и в различных типах почв АрмССР

Зона, пункт	Время года	О т н о ш е н и я			
		Rb / K 10^{-3}	Rb / Li	Na / K	Li / Na 10^{-3}
Полупустынные степи I-E	З	3,4	0,5	1,6	3,0
	В	6,0	1,0	1,2	5,0
	Л	6,6	1,0	0,6	10,0
	О	3,7	0,6	0,6	7,5
	за год	4,5	0,8	1,2	5,4
Луго-степная II-C	З	2,7	0,7	0,5	7,4
	В	3,0	0,5	0,8	6,3
	Л	3,7	0,5	0,9	7,7
	О	4,2	0,5	0,5	15,0
	за год	3,5	0,5	0,7	9,0
Лесная III-D	З	3,0	1,0	1,1	2,6
	В	3,6	1,0	0,6	5,5
	Л	1,1	1,0	0,4	2,6
	О	3,0	1,0	0,7	3,8
	за год	2,6	1,0	0,6	3,9
В различных типах почв (8)		2,4-15,0	1,2-13,8	0,28-2,0	0,4-11,5

тиона и атомного веса. Этот ряд совпадает с рядом увеличения величины энергии гидратации, так как чем крупнее ион, тем меньше энергия гидратации. Как установил Лебедев (10), чем выше энергия гидратации, тем больше энергии нужно затратить на отрыв молекулы воды от катионов и, следовательно, тем труднее будет протекать поглощение катиона и тем более вероятна полная гидратация и переход в раствор такого иона. Исследования Рыжовой (11) подтвердили установленный Гедройцем ряд поглощения и обмена катионов, а также механизм этого явления, разработанный Лебедевым. Эти данные показали, что с увеличением ионного радиуса катионов необменное поглощение возрастает от лития к рубидию. Изучение форм соединений, проведенное нами в ряде почв АрмССР (12), показало, что по преобладанию обменной формы над воднорастворимой исследуемые щелочные элементы располагаются в порядке убывания $Rb > K > Na \geq Li$. Это свидетельствует о том, что наиболее сильно связываются почвой рубидий и калий, а литий и натрий — значительно слабее.

В свете сказанного становится объяснимым повышенное содержание лития в атмосферных отложениях по сравнению с рубидием. Обладая наименьшей величиной ионного радиуса и, следовательно, наибольшей энергией гидратации, литий легко переходит в раствор, а рубидий же, имеющий наибольший ионный радиус, сильнее поглощается почвой и в сравнительно меньшем количестве переходит в раствор и в атмосферу.

Повышенное содержание лития по сравнению с рубидием мы наблюдали в пунктах I-Е и II-С. В лесной зоне, как указывалось выше, содержание их в атмосферных осадках одинаково. Это можно объяснить местными условиями данного пункта. Исследования Араратяна (8) выявили аномалию на территории Дилижанской лесной агрохимической станции, почвы которой отличаются почти вдвое большим содержанием рубидия и калия и пониженным – лития, по сравнению со средним содержанием для почв АрмССР. Пункт III-Д находится как раз на этой территории. Очевидно, в данном случае проявилось влияние среды.

В ряду щелочных элементов по величине ионного радиуса перед натрием стоит калий. Исходя из вышесказанного, надо было ожидать, что содержание натрия в атмосферных осадках будет выше, чем калия. Однако наши данные (за 1970г.) показали, что в большинстве случаев по сезонам отношение Na/K меньше единицы, т.е. в атмосферных отложениях данного года калия несколько больше, чем натрия. Надо отметить, что примененная нами методика седиментационного осаждения не выявляет в точности химизма атмосферных осадков, так как пылевые отложения, как указывалось, в значительной мере изменяют характер осадков. С этой целью мы обратились к исследованиям Варданян и др. (5). Химический состав атмосферы изучался с применением дождемеров и специальных самодельных установок, позволяющих собирать атмосферные осадки с минимальным количеством пылевых отложений. Исследования, проводившиеся в течении нескольких лет в 18 пунктах республики, выявили закономерность, показывающую, что в относительном составе ($mg-экв/l$) катионы располагаются в убывающий ряд: $Ca > Mg > Na > K$. Итак, эти данные подтверждают предположение о том, что натрия в осадках должно быть больше, чем калия.

Таким образом, пути миграции пар элементов калия-натрия и рубидия-лития изменяются при переходе из почвы в атмосферу.

В табл. 6 приведены данные β -активности калия и рубидия, и их доля от суммарной β -активности отложений. Данные показывают четкое увеличение уровня суммарной β -активности отложений от полупустынной зоны к черноземной и лесной зонам. В этом же направлении увеличивается количество атмосферных осадков и уменьшается запыленность воздуха.

Так как количество рубидия в отложениях по сравнению с калием очень низкое, то и уровень β -активности его незначительный. Доля β -активности суммы $K + Rb$ составляет 0,54–1,37% от суммарной β -активности. Эта величина непостоянна – с уменьшением радиоактивного загрязнения атмосферных отложений глобальными

Таблица 6

Доля β -активности калия и рубидия от суммарной β -активности отложений (1970)

Пункт	Суммарная β -активность нкюри/м ²	калий		рубидий		калий + рубидий	
		мг/м ²	нкюри/м ²	мг/м ²	нкюри/м ²	нкюри/м ²	% от суммарной β -активности
I-E	28,18	508,9	0,38	2,71	0,005	0,385	1,37
II-C	59,80	423,7	0,32	1,49	0,003	0,323	0,54
III-D	70,19	602,9	0,45	1,33	0,002	0,452	0,64

радионуклидами доля β -активности калия + рубидия будет увеличиваться.

В ы в о д ы

1. Наблюдается четкая картина уменьшения отложений от полупустынной зоны к черноземной и лесной зонам.
2. Содержание элементов в отложениях по сезонам меняется. В полупустынной зоне наименьшее содержание элементов наблюдается весной, а в черноземной и лесной зонах - зимой.
3. Содержание Na, Rb и Li в годовых отложениях выше в полупустынной зоне, что является результатом повышенного количества пыли.
4. Содержание лития в отложениях больше или равно рубидию. В осадках натрия преобладает над калием. Пути миграции пар элементов K-Na, Rb-Li изменяются при переходе из почвы в атмосферу.
5. Радиоактивность отложений увеличивается от полупустынной зоны к черноземной и лесной зонам. Доля β -активности K+Rb в 1970 составляла 0,54-1,37% от суммарной β -активности.

Վ. Լ. Անանյան, Լ. Ա. Արարատյան

ԱՎԱԼԻԱԿԱՆ ՏԱՐԲԵՐԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՇՆՈՂՈՐՏԱՅԻՆ ՆՍՏՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՏԱՐԲԵՐ ՀՈՂԱԿԼԻՄԱՅԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Հետազոտվել է ալկալիական տարրերի (K, Na, Rb, Li) պարունակությունը և նրանց փոխադարձությունը մթնոլորտային մետաձմեռում (տեղում) -

ներ, փոշեխառնվածքներ)՝ կիսաանապատային, մարգագետնատափաստանային, սեփհողային և անտառային գոտիները բնորոշող երեք կետերում:

Տարրերի պարունակությունը նստվածքներում ըստ գոտիների փոփոխվում է: Na-ի և Li-ի պարունակությունը նստվածքներում գերակշռում է (կամ հավասար է) K-ի և Rb-ի պարունակությանը: β -ակտիվության մակարդակը մեծանում է կիսաանապատայինից դեպի սեփհողային և անտառային գոտիները: K+Rb-ի β -ակտիվությունը կազմում է ընդհանուր β -ակտիվության 0,5-1,4%:

V. L. Ananyan, L. V. Araratian

THE CONTENTS OF ALKALIC ELEMENTS IN THE ATMOSPHERIC DEPOSITS UNDER THE VARIOUS SOIL-CLIMATIC CONDITIONS OF THE ARMENIAN SSR

Summary

Studies were carried out on the contents and interrelationship of alkalic elements in the atmospheric deposits (rainfalls + dust deposits) in three points characterizing the semi-desert, meadowsteppe chernozem and forest zones.

The contents of the elements in the deposits changes according to the zones. The contents of Na and Li exceeds or equals that of K and Rb in the deposits. The level of β activity increases from the semi-desert towards the chernozem and forest zones. The portion of the β activity of K+Rb forms 0,5-1,4% of the overall activity.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Перельман. Геохимия ландшафта. М., 1975.
2. Радиоактивность атмосферы. Труды ин-та экспериментальной метеорологии. Вып. 1(32), М., 1972.
3. Г. С. Давтян. Международная биологическая программа (МБП) и задачи агрохимии круговорота веществ в природе. Сообщения Ин-та агрохим. проблем и гидропоники (ИАПиГ) АН Арм ССР, № 9, 1970, с. 7-11.
4. Г. С. Давтян, Т. Т. Варданян. Поступление веществ с осадками на территории Арм ССР. Сообщения ИАПиГ № 9, 1970, с. 48-52.
5. Т. Т. Варданян, Л. П. Мхоян. Результаты исследования химического состава атмосферных осадков на территории Арм ССР. Сообщения ИАПиГ № 9, 1970, с. 35-48.
6. Г. С. Давтян, Т. Т. Варданян, Л. П. Мхоян. Химический состав и электропроводность атмосферных осадков в различных зонах Арм ССР. Физические аспекты загрязнения атмосферы. Тезисы докладов Международной конф., Вильнюс, 1974.

7. В. Л. Ананян, Б. Г. Мнацаканян, Г. С. Саркисян. Радиоактивность атмосферных осадков и пылевых отложений в различных природных условиях Арм ССР. Физические аспекты загрязнения атмосферы. Тезисы докладов Международной конф., Вильнюс, 1974.
8. Л. А. Араратян. Миграция щелочных элементов (K, Na, Rb, Li) в системе почва-растение в условиях Арм ССР. Автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. биол. н., Ереван, 1974.
9. К. К. Гедройц. Поглощительная способность почв. Журн. опытной агрономии, т. 17, № 16, 1916.
10. В. И. Лебедев. Об основных факторах, определяющих явления поглощения и обмена ионов в почвах. Почвоведение, № 6, 1958, с. 21-28.
11. Л. В. Рыжова. О закономерностях обмена одновалентных катионов K^+ , NH_4^+ , Rb, Cs, Li, Na и двухвалентных катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на глинистых минералах и почвах. Агрохимия, № 3, 1965, с. 106-115.
12. Л. А. Араратян, В. Л. Ананян. Формы соединений щелочных элементов в почвах Арм ССР. В настоящем Сообщении.