

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В РАЙОНЕ ГОРНО-АЛТАЙСКА

Ю.В. Робертус, А.В. Кивацкая, В.А. Ситникова¹

АУ РА «Алтайский региональный институт экологии», с. Майма

¹ФГБУ ВПО «Горно-Алтайский государственный университет», г. Горно-Алтайск

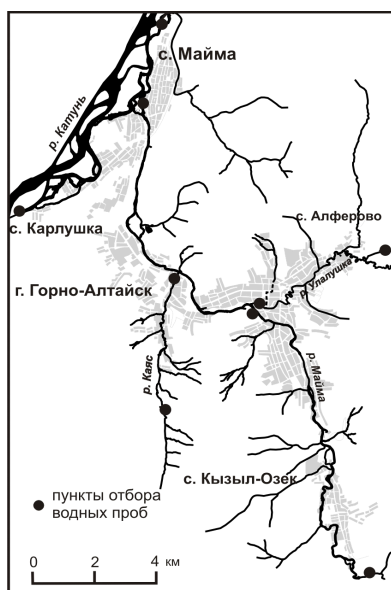
Несмотря на длительный период изучения химического состава поверхностных вод в районе г. Горно-Алтайска, микроэлементный состав вод до настоящего времени выяснен в первом приближении. В частности, спектр изученных в предыдущие годы микроэлементов (МЭ) не превышал 10-15 (Si, Al, Fe, Mn, Cr, V, Cu, Zn и др.). Для их определения применялись в основном аналитические методики с невысокой разрешающей способностью.

Для более достоверной и полной характеристики микроэлементного состава воды протекающих в районе рек 2-4 порядков (Катунь, Майма и ее притоки – реки Улалушка, Каяс) авторами в августе 2016 г. было взято 9 проб воды этих рек в пунктах выше селитебных зон и в устье рек, кроме р. Катунь (рис. 1). Анализ взятых проб на 71 элемент выполнен масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) по методике НСАМ 480Х в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Института природных ресурсов НИТПУ (г. Томск).

Полученные данные позволили рассчитать параметры распределения 58 из 71 изученных МЭ в воде Телецкого озера и его притоков и предварительно оценить особенности их распределения (табл. 1). Содержания редких и платиноидов (Ge, Se, Ru, Rh, Pd, In, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) во всех пробах, а содержания Te, Cs, Hf, W, Bi в отдельных пробах, находятся ниже чувствительности метода.

Содержания большинства микроэлементов в воде рек района варьируются в больших пределах. В частности, 78 и 9 % проанализированных элементов характеризуется неравномерным и крайне неравномерным ($V = 50-100\%$ и более 100%) распределением соответственно. Сопоставлением содержания МЭ с региональным фоном, за который условно приняты концентрации МЭ в воде Телецкого озера [Робертус и др., 2009], установлено, что их среднее содержание в речной воде в целом выше фонового, а аномально высокое превышение (более 10 фонов) характерно для марганца, бора и скандия. При этом максимальные концентрации и превышения фона характерны для 72,5 % МЭ в воде р. Улалушка (табл. 2).

Рис. 1. Схема отбора проб воды.



Установлено, что средняя величина превышения фона для МЭ увеличивается в ряду рек: Майма (1,29) – Катунь (1,52) – Каяс (2,55) – Улалушка (2,82). Превышение над фоном среднего содержания МЭ в воде изученных рек нарастает в следующем ряду: Th (1,0) – Sb (1,3) – K (1,4) – As (1,5) – U (1,7) – Ba (1,8) – P (2,0) – Li (2,2) – Co (2,3) – Si (2,3) – Na (2,5) – Mg (2,6) – Fe (2,8) – Ni (3,0) – Ca (3,2) – Sr (3,4) – Ti, Al (5,2) – V (6,2) – B (13,8) – Mn (18,3).

Таким образом, наибольшие превышения фона присущи породообразующим литофильным и сидерофильным элементам, что указывает на геологические образования как основной поставщик микроэлементов в речные воды, особенно МЭ почвообразующих рыхлых пород в воды малых рек и ручьев. Можно предположить, что текущие воды вымывают и растворяют МЭ из этих пород в большей степени, чем стоячая вода оз. Телецкое.

Сравнение уровней присутствия МЭ в воде изученных рек с их мировыми кларками для речной воды [Соловов и др., 1990] показало, что содержание примерно половины МЭ

1. Среднее содержание МЭ в поверхностных водах в районе г. Горно-Алтайска, мкг/дм³

МЭ	Фон*	Катунь	Майма	Каяс	Улала	МЭ	Фон*	Катунь	Майма	Каяс	Улала
Si	2240	3090 (1,4)	4290 (1,9)	7650 (3,4)	5850 (2,6)	Sb	0,080	0,11 (1,4)	0,11 (1,4)	0,09 (1,1)	0,11 (1,4)
Al	52	205 (3,9)	76,3 (1,5)	400 (7,7)	401 (7,7)	Rb	0,90	1,45 (1,6)	0,35 (0,4)	0,68 (0,8)	0,72 (0,8)
Ca	16200	25600 (1,6)	66700 (4,1)	55900 (3,4)	63400 (3,9)	Ba	13	14 (1,1)	19 (1,5)	26 (2,0)	32 (2,5)
Mg	284	434 (1,5)	617 (2,3)	984 (3,5)	926 (3,3)	Sr	66	145 (2,2)	260 (3,9)	240 (3,6)	270 (4,1)
Na	186	235 (1,3)	402 (2,2)	553 (3,0)	690 (3,7)	Zr	0,16	0,02 (0,1)	0,04 (0,2)	0,07 (0,4)	0,13 (0,8)
K	820	815 (1,0)	903 (1,1)	940 (1,2)	1870 (2,3)	Y	0,09	0,10 (1,1)	0,12 (1,3)	0,40 (4,4)	0,45 (5,0)
B	1,0	5,9 (5,9)	10,3 (10,3)	17,0 (17)	22,5 (22)	Nb	0,014	0,016 (1,1)	0,005 (0,4)	0,015 (1,1)	0,027 (1,9)
P	18	7,6 (0,4)	48,7 (2,7)	47 (2,6)	37 (2,1)	Sc	0,015	0,75 (50)	0,11 (7,3)	0,17 (11)	0,10 (6,7)
Li	0,83	1,5 (1,8)	1,4 (1,7)	2,0 (2,4)	2,3 (2,8)	Ga	0,02	0,08 (4,0)	0,03 (1,5)	0,12 (6,0)	0,12 (6,0)
Fe	0,16	0,46 (2,9)	0,16 (1,0)	0,51 (3,2)	0,66 (4,1)	Cd	0,023	0,008 (0,3)	0,006 (0,2)	0,011 (0,5)	0,012 (0,5)
Ti	1,4	12 (8,6)	1,9 (1,4)	7,7 (5,5)	7,6 (5,4)	Sn	0,028	0,030 (1,1)	0,037 (1,3)	0,004 (0,1)	0,008 (0,3)
V	0,22	0,78 (3,6)	0,84 (3,8)	1,90 (8,6)	1,90 (8,6)	Mo	0,53	0,75 (1,4)	0,48 (0,9)	0,50 (0,9)	0,38 (0,7)
Cr	1,8	1,9 (1,1)	0,4 (0,2)	1,0 (0,6)	0,9 (0,5)	Be	0,007	0,009 (1,3)	0,002 (0,2)	0,026 (3,7)	0,021 (3,0)
Mn	0,002	0,012 (5,7)	0,016 (7,6)	0,032 (15)	0,094 (44,8)	Ag	0,10	0,002 (0,0)	0,007 (0,1)	0,007 (0,1)	0,049 (0,5)
Co	0,16	0,22 (1,4)	0,21 (1,3)	0,43 (2,7)	0,60 (3,8)	Br	27	7,8 (0,3)	14 (0,5)	27 (1,0)	28 (1,0)
Ni	0,34	0,21 (0,6)	0,46 (1,4)	1,55 (4,6)	1,80 (5,3)	I	0,70	0,12 (0,2)	0,31 (0,4)	0,65 (0,9)	0,78 (1,1)
Cu	2,2	1,5 (0,7)	1,0 (0,4)	1,8 (0,8)	2,2 (1,0)	La**	0,05	0,10 (2,0)	0,09 (1,8)	0,42 (8,4)	0,48 (9,6)
Zn	4,0	1,4 (0,4)	1,0 (0,2)	2,4 (0,6)	2,6 (0,6)	Tl	0,011	0,007 (0,6)	0,007 (0,6)	0,010 (0,9)	0,011 (1,0)
Pb	0,62	0,40 (0,6)	0,09 (0,2)	0,33 (0,5)	0,44 (0,7)	Th	0,011	0,013 (1,2)	0,006 (0,6)	0,010 (0,9)	0,016 (1,4)
As	0,57	0,54 (1,0)	0,76 (1,3)	1,10 (1,9)	1,10 (1,9)	U	0,56	0,73 (1,3)	1,03 (1,8)	0,74 (1,3)	1,45 (2,6)

Примечания. * – среднее содержание МЭ в воде оз. Телецкое; ** – не приведено содержание других лантаноидов; выделены максимальные для рек концентрации МЭ; в скобках величина превышения фонового содержания, ед.

ниже кларка, а другой половины - выше его. Аномально высокое превышение (более 10 кларков) характерно только для железа, рубидия и ниобия.

подавляющее большинство изученных микроэлементов присутствует в речной воде на уровне менее 1 ПДК для вод водоемов рыбохозяйственного назначения и только содер-

2. Содержание МЭ в воде относительно местного фона, кларка и экологических регламентов

Доля от фона**, ед.	Катунь	Майма	Каяс	Улалушка
< 1	P, Ni, Cu, Zn, Pb, Zr, Cd, Ag, Br, I, Tl	Cr, Cu, Zn, Pb, Rb, Zr, Nb, Cd, Mo, Ag, Be, Br, I, Tl, Th	Cr, Cu, Zn, Pb, Rb, Zr, Cd, Sn, Mo, Ag, I, Tl, Th	Cr, Zn, Pb, Rb, Zr, Cd, Sn, Mo, Ag
1-10	Si, Al, Ca, Mg, Na, K, B, Li, Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, As, Sb, Rb, Ba, Sr, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, Be, La, Th, U	Si, Al, Ca, Mg, Na, K, P, Li, Fe, Ti, V, Mn, Co, Ni, As, Sb, Ba, Sr, Y, Sc, Ga, Sn, La, U	Si, Al, Ca, Mg, Na, K, P, Li, Fe, Ti, V, Co, Ni, As, Sb, Ba, Sr, Y, Nb, Ga, Be, Br, La, U	Si, Al, Ca, Mg, Na, K, P, Li, Fe, Ti, V, Co, Ni, Cu, As, Sb, Ba, Sr, Y, Nb, Sc, Ga, Be, Br, I, La, Tl, U
> 10	Sc	B	B, Mn, Sc	B, Mn
Доля кларка < 0,1 ед.	Ni, Zn, Zr, Cd, Ag, I, Tl	Zn, Pb, Zr, Cd, Sn, Ag, Tl, Th	Sb, Zr, Cd, Sn, Ag, Tl	Zr, Cd, Tl
0,1-1	Si, Na, K, B, P, Li, V, Co, Cu, Pb, As, Sb, Ba, Y, Ga, Sn, Mo, Br, Th	Si, Al, Na, K, B, Li, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Sb, Ba, Y, Ga, Mo, Br, I	K, B, Li, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Ba, Y, Mo, I, Th	Si, K, P, Li, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Sb, Y, Sn, Mo, Ag, I, Th
1-10	Al, Ca, Mg, Ti, Cr, Mn, Sr, Sc, La, U	Ca, Mg, P, Fe, Mn, Sr, Nb, La, U	Si, Al, Ca, Mg, Na, P, Ti, V, Cr, Mn, Co, Sr, Ga, Br, La, U	Al, Ca, Mg, Na, B, Ti, V, Mn, Co, Ba, Sr, Ga, Br, La, U
> 10	Fe, Rb, Nb	Rb	Fe, Rb, Nb	Fe, Rb, Nb
Доля ПДК* < 0,1 ед.	B, Cr, Co, Ni, Pb, As, Ba, Zr, Cd, Be, Br, I	Ti, Cr, Co, Ni, Pb, As, Ba, Zr, Cd, Be, Br, I	Cr, Co, Pb, As, Ba, Zr, Cd, Be, Br, I	Cr, Co, Pb, As, Ba, Zr, Cd, Be, Br, I
0,1-1	Ti, V, Zn, Mo	B, V, Zn, Mo	B, Ti, Ni, Zn, Mo	B, Ti, Ni, Zn, Mo
1-10	Al, Li, Fe, Mn, Cu	Al, Li, Fe, Mn, Cu	Al, Li, Fe, V, Mn, Cu	Li, Fe, V, Mn, Cu

Примечания. Среднее содержание МЭ приведено в порядке увеличения их доли от фона (кларка, ПДК); кларки МЭ в речных водах по [Соловов и др., 1990]; * – ПДК для вод рыбохозяйственных водоемов (жирным выделено содержание более 1 ПДК); ** – фон оз. Телецкое.

3. Число значимых корреляционных связей МЭ в поверхностных водах района

МЭ	p=0,05	p=0,01	МЭ	p=0,05	p=0,01	МЭ	p=0,05	p=0,01	МЭ	p=0,05	p=0,01
Si	9 (1)	2	Ti	7 (2)	1 (1)	Sb	1 (1)	0	Sn	1	1
Al	15	10	V	17	12	Rb	4 (2)	3 (2)	Mo	6 (4)	2 (1)
Ca	6 (4)	4 (3)	Cr	4 (1)	1	Ba	15	7	Be	10	7
Mg	9	7	Mn	15	3	Sr	11 (3)	3 (1)	Ag	4	0
Na	11	9	Co	16	12	Zr	15	7	Br	10	7
K	8	4	Ni	17	9	Y	14	11	I	14	7
B	12	8	Cu	9	1	Nb	12	4	La	13	11
P	0	0	Zn	16	10	Sc	5 (3)	1 (1)	Tl	5	2
Li	9	6	Pb	8	3	Ga	14	11	Th	5	1
Fe	17	11	As	14 (1)	7	Cd	14	11	U	8	1

Примечания. В скобках указано число отрицательных связей; жирным выделены МЭ с числом связей более 25 % от их общего числа.

жание 5-6 элементов (Al, Fe, V, Mn, Cu, Li) превышает его (табл. 2). Превышение присуще в основном породообразующим сидерофильным элементам, что подтверждает предположение об их поступлении из горных пород региона, в том числе из пород геохимически специализированных на железо и марганец.

Корреляционный анализ микроэлементного состава воды изученных рек показал, что МЭ в воде имеют между собой в основном положительные значимые связи, в том числе и с вероятностью 99 %. Небольшое количество отрицательных связей присуще кальцию, рубидию, скандию и некоторым тяжелым металлам. Наибольшим числом значимых связей – более 25% от их числа - характеризуются литофильные (Al, Ca, Na, Ba, Sr, Zr, Be и пр.) и сидерофильные (Fe, V, Mn, Co, Ni) элементы (табл. 3). Эти особенности корреляционных связей микроэлементов речных вод предположительно объясняются их тесной сопряженностью с химическим составом геологических образований, развитых в водосборных бассейнах рек.

Для оценки поведения МЭ вниз по течению изученных рек были рассчитаны отношения их содержания в устье и истоке (для р. Катунь и Майма в пределах изученных отрезков). Полученные данные говорят о том, что величина этих отношений варьируется в широких пределах – от менее 0,1 до 5,5 (табл. 4). Наибольшие средние величины отношения устье/исток всего комплекса изученных МЭ характерны для р. Каяс (2,11), далее р. Улалушка (1,57), р. Майма (1,55) и р. Катунь (1,26). Полученные результаты свидетельствуют о том,

4. Величины отношения содержания МЭ (устье/исток) в воде водотоков района

МЭ	Катунь	Майма	Каяс	Улала	МЭ	Катунь	Майма	Каяс	Улала	МЭ	Катунь	Майма	Каяс	Улала
Si	1,0	0,9	1,1	0,8	Mn	1,2	0,6	0,5	0,9	Nb	0,9	< 0,3	0,3	0,3
Al	1,1	0,8	0,2	0,7	Co	1,0	1,0	0,5	0,7	Sc	1,0	1,4	1,2	0,7
Ca	1,0	0,9	1,8	1,4	Ni	1,2	0,9	0,5	0,9	Ga	1,0	0,7	0,3	0,7
Mg	1,0	1,2	1,6	1,4	Cu	0,6	1,6	0,8	1,3	Cd	0,8	1,0	0,5	1,2
Na	1,0	2,3	2,1	2,1	Zn	1,0	1,9	0,3	0,8	Sn	< 0,1	2,0	3,8	0,6
K	0,9	2,4	1,4	2,8	Pb	0,4	0,8	0,3	0,6	Mo	1,0	1,1	1,4	1,1
V	0,9	1,6	2,0	1,6	As	0,8	1,2	1,2	1,0	Be	1,1	1,0	0,0	0,8
P	0,5	2,6	1,0	0,6	Sb	1,0	1,3	0,8	1,2	Br	1,0	1,9	2,2	2,0
Li	1,0	1,2	1,7	1,3	Rb	1,1	2,0	1,0	0,4	I	1,4	1,6	1,6	1,6
Fe	1,0	0,7	0,4	0,7	Ba	1,0	1,1	1,3	1,3	La	1,0	0,7	0,2	0,6
Ti	1,2	0,7	0,3	0,8	Sr	0,9	1,1	1,7	1,4	Tl	1,4	5,5	2,1	3,9
V	1,0	1,1	0,6	1,0	Zr	1,8	0,8	0,6	0,8	Th	1,8	0,7	0,6	1,1
Cr	0,3	0,9	0,5	0,9	Y	1,1	0,6	0,3	0,7	U	1,0	1,1	2,1	1,6

Примечания. Выделены максимальные значения: прямым шрифтом – увеличения отношения, курсивом - его уменьшения.

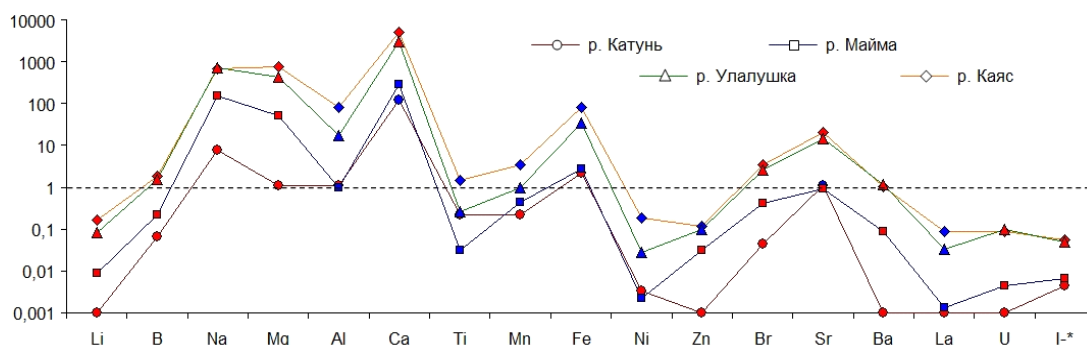


Рис. 2. Градиенты изменения содержания МЭ в воде водотоков (устье/исток), мкг/км (красные пуансоны для положительных значений градиентов, синие – для отрицательных)

что чем меньше длина водотока, тем больше разница в содержании микроэлементов в его истоке и устье.

Для оценки «скорости» роста-убыли содержания МЭ вниз по течению рек были рассчитаны градиенты их изменения на изученных отрезках. Анализ полученных данных говорит о том, что положительные значения градиентов, выраженных в мкг/км, характерны в основном для литофильных микроэлементов, а отрицательные градиенты для сидерофильных и, частично, халькофильных МЭ. При этом максимальные значения градиентов изменения содержания МЭ имеют породообразующие микроэлементы, а минимальные – редкие и рассеянные МЭ (рис. 2).

Вышеизложенные фактические данные по микроэлементному составу речных вод в районе г. Горно-Алтайска позволяют сделать следующие предварительные выводы:

- наиболее высокое содержание большинства проанализированных микроэлементов проявлено в воде р. Улалушка, что предположительно обусловлено заболоченностью ее долины и низкой скоростью течения, в результате чего в растворенное состояние переходит большее количество МЭ из развитых в пойме горных пород;

- установленные средние концентрации половины из изученных микроэлементов не превышают значений мировых кларков, а большинства из них – нормативов ОДК и ОБУВ для вод рыбохозяйственных водоемов, кроме Al, Fe, V, Mn, Cu, Li, отражающих геохимическую специализацию геологических образований, развитых в водосборных бассейнах рек;

- наибольшие средние величины отношения содержаний в воде МЭ (устье/исток) характерны для мелких рек, то есть, чем меньше длина водотока, тем больше разница в содержании микроэлементов в его истоке и устье;

- выявленные характеристики присутствия и особенности распределения микроэлементов в речных водах района отражают природную геохимическую и металлогеническую специализацию геологических образований, проявленных на водосборных площадях.

Литература

Робертус Ю.В., Шевченко Г.А., Кивацкая А.В. Уровни присутствия микроэлементов в воде Телецкого озера и его притоков // Бюлл. «Природные ресурсы Горного Алтая», 2009, № 1, с. 87-90.

Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990, с. 9-10.