

## **О МИГРАЦИИ ФОСФОРА И ДРУГИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ГРУНТОВЫМ СТОКОМ В СЕЛЬСКИХ ЛАНДШАФТАХ**

Шилькрот Г.С.  
Институт географии РАН, Москва  
gal-shilkrot@yandex.ru

Качественный состав природных вод есть результат взаимодействия всех компонентов ландшафта, а в любом ландшафте, по М.А. Глазовской [1], действуют ландшафтно-геохимические и, в том числе, биогеохимические законы организации территориальных систем. Из чего следует, что ландшафтно-геохимический подход к их исследованию дает возможность получить знание о биогеохимической организованности ландшафтов и об условиях формирования качества окружающей среды, включая качество грунтовых вод.

Химический состав грунтовых вод – один из важнейших показателей экологии сельских ландшафтов, т.е. среды обитания человека. Он же может рассматриваться и как индикатор динамики процессов в ландшафтах при современных меняющихся условиях климата и мощного воздействия антропогенного фактора. Грунтовые воды всегда интенсивно использовались человеком в питьевых целях. Но эти воды выполняют еще роль экологического фактора для рек и озер, получающих с ними водное питание и химические элементы. Подземная составляющая в среднемноголетнем речном стоке для Европейской части России составляла в 90-е годы XX века 27-28% [2].

В настоящее время, из-за действия климатических и антропогенных факторов, на локальном и региональном уровнях отмечаются изменения величины грунтового стока и химического состава вод, нередко резко выраженные. При этом последнее связывают, как правило, с фактором их загрязнения. Однако следует обратить внимание и на то, что из-за меняющихся климатических условий и воздействия антропогенного фактора в ландшафтах нарушаются процессы аккумуляции и миграции химических элементов, в том числе биогенных и токсичных. А вследствие присущей ландшафтам несбалансированности аккумуляционно-миграционных процессов [3] формируются новые динамические состояния первых.

В Институте географии РАН исследования химического состава грунтовых вод начинались в 60-х гг. прошлого столетия в бас-

сейне Валдайского озера (Новгородская обл.) [4]. В тот период фосфор не вымывался из почв, оставаясь в почвенном профиле в виде труднорастворимых органо-минеральных соединений. Терялся же он почвой с поверхностным стоком при развитии эрозионных процессов.

Ниже представлены результаты многолетних наблюдений, ведущихся с 2001 г. в бассейне озера Селигер (Тверская обл.), и эпизодических наблюдений, главным образом в лесной зоне ЕЧР. Они позволили показать различия геохимических свойств грунтовых вод природных и антропогенно-нарушенных сельских ландшафтов, а также обратить внимание на возросшую в современный период миграцию из почв в грунтовые воды биогенного элемента – фосфора и токсичного элемента – цинка. Полученные результаты были частично опубликованы [5, 6]. Выводы о высокой миграционной активности фосфора и цинка в современный период находят подтверждение в их повышенном содержании в грунтовых водах. Последнее отмечается в исследованиях ряда авторов [7, 8]. Несомненно, важным источником фосфора в почвах сельских ландшафтов лесной зоны является антропогенное воздействие. Но нельзя не учитывать также фактор накопления этого элемента в почвенном профиле за длительный период времени и существования его резерва в торфяной залежи низинных болот [9].

**Район исследования и методика.** Многолетние исследования в бассейне оз. Селигер велись в основном на водосборе его замыкающего, Селижаровского, плеса в разные сезоны года, на реперных объектах – родниках и колодцах питьевого назначения на селитебной территории (вне города Осташкова). Грунтовые воды дренируют в этом районе осадочные четвертичные отложения.

В отобранных пробах измерялись величина рН, минерализация воды, содержание основных ионов, с особым вниманием на присутствие в воде хлоридов как индикаторов антропогенного загрязнения в районах избыточного и достаточного увлажнения. Определялось содержание минеральных соединений фосфора и азота, а также токсичных микроэлементов и тяжелых металлов. Часть химических определений выполнялась на месте наблюдения, но основные – в Институте географии РАН (основные ионы и биогенные элементы) и Центральном научно-исследовательском геолого-разведочном институте (катионы и микроэлементы). Основные ионы измерялись методами объемного титрования, биогенные элементы – колори-

метрии на фотометре КФК-3. Для фосфора использовался реактив молибдата аммония с аскорбиновой кислотой. Микроэлементы измерялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, ICP – MS, на приборе ELAN 6100 производства фирмы Perkin Elmer.

**Результаты и обсуждение.** Водосборный бассейн озера Селигер занимает водораздельное положение на Валдайской возвышенности, испытавшей воздействие последнего оледенения. Для территории характерна мощная, до 50–60 м, толщина ледниковых и послеледниковых отложений. Распространены суглинки с прослоями супесей и песков, а в понижениях – флювиогляциальные отложения; отмечается выраженная в разной степени заболоченность. Большое влияние антропогенного фактора в настоящее время стало проявляться в прибрежной части Селигера вследствие развития рекреации и туризма, интенсивной застройки берегов дачами и вырубки леса.

В табл. 1 представлены данные по минерализации воды (сумма ионов), рН и другим показателям, дающие возможность сопоставить между собой и увидеть различия основных гидрохимических свойств родниковых вод и вод питьевых колодцев. Исследованные воды имеют гидрокарбонатно-кальциевый состав, типичный для зоны избыточного и недостаточного увлажнения.

*Таблица 1* – Гидрохимические показатели грунтовых вод водосбора Селижаровского плеса озера Селигер, 2002-2013 гг. (n = 20 и > по каждому из объектов)

Объект/ показатель	рН	Минерализация, мг/л	Хлориды, мг/л	Фосфор Р мин, мкг/л
Родники	7,0 – 7,8	250 – 410	4 – 19	5 – 94
Колодцы	5,6 – 7,6	115 – 310	4 – 14	110 – 350
Колодец д. Панюки	4,4 – 7,4	80 – 172	4 – 20	5600 – 11200

Из табл. 1 следует, что воды родников более минерализованные, имеют нейтральную и даже несколько щелочную реакцию в сравнении с водой колодцев, вода в которых часто кислая. Самое же большое различие между указанными объектами в уровне содержания в них фосфатов. В воде колодцев их содержится в несколько раз больше, чем в родниках. Исключительно же много их постоянно во все годы наблюдается в колодце в д. Панюки.

Высокие концентрации фосфора в воде колодцев можно было бы связать исключительно с её непосредственным загрязнением. Однако с этим не согласуются незначительные концентрации хлоридов в колодцах и в родниках. В случаях загрязнения вод в зоне избыточного и достаточного увлажнения концентрации хлоридов в них возрастают на порядок (см. рис. 2). Такой вывод подтверждается данными для родников г. Калуги и её пригородов, когда из-за загрязнения содержание хлоридов может достигать 298 и 98 мг/л, соответственно [10].

Для родников Селигера, в отличие от колодцев, характерно в более высокое содержание многих микроэлементов, включая тяжелые металлы, что отмечается почти без изменений на протяжении нескольких лет. Повышено также содержание Fe, Sr, Ti, Cr и Ba, и всегда мало содержание Zn (табл. 2).

*Таблица 2 – Среднее содержание (мкг/л) наиболее характерных для грунтовых вод бассейна озера Селигер тяжелых металлов в разных объектах на водосборе Селижаровского плеса (n= 10 и > по каждому из 3 – х объектов)*

Элемент/ объект	Родники	Колодцы	Колодец д. Панюки	ПДК для питьевых вод
Fe	498	356	106	300
Sr	218	99	71	7000
Ti	102	44	13	100
Cr	12,3	5,2	1,4	50
Ba	32	24	2,5	100
U	0,4	0,1	0,03	100
Zn	2,6	18	74	1000

Заметим, что некоторые авторы [11], указывая на повышенное содержание литофильных элементов Ti, Cr и Ba в донных осадках Шатурских озер, связывают это явление с составом флювиогляциальных кварцевых полевошпатных песков. Такой тип отложений имеет распространение в ложбинах стока ледниковых вод и, видимо, в бассейне озера Селигер.

Автором было выявлено ещё одно отличие родниковых вод от колодезных. В колодцах обычно повышено содержание токсичного элемента Zn (но оно намного меньше ПДК для питьевых вод). Накопление этого элемента в водах колодцев можно объяснить только его выщелачиванием из почв. Сюда он поступает с загрязненными атмосферными осадками, концентрируется в растительности, опаде

и гумусовом горизонте почв, а уходит после минерализации органического вещества. Это подтверждают лабораторные исследования [12], показавшие высокую мобильность С орг. при минерализации растительного опада, а в составе фульвокислот и растворенного Zn, концентрация которого достигала 9–21 мкг/г опада.

С вымыванием из почв связано и высокое содержание фосфора в колодцах освоенных территорий. Колодцы, дренирующие менее глубокие по сравнению с водами родников водоносные горизонты, явно испытывают влияние почвенных вод. Содержание же в них других микроэлементов, кроме фосфора и цинка, меньше, чем в родниках.

Источниками фосфора для вод являются селитебные территории и туризм. Однако их следует отнести также и к факторам, задающим импульс процессу выщелачивания фосфора из ранее накопленных резервов в почве или в торфяной залежи заболоченного водосбора в виде труднорастворимых соединений. Это подтверждается данными многолетнего эксперимента, проведенного на лесном заболоченном водосборе оз. Каллиярви в Финляндии [13]. Показано, что одноразовое внесение минеральных удобрений на небольшой участок (11% водосбора) подействовало как катализатор для повышенного вымывания фосфора и азота в последующие годы уже из их запаса в лесных почвах. То же можно видеть из лабораторных экспериментов с торфяной почвой [14], когда при возрастании нагрузки фосфора в почве усиливается деструкция органических лигандов, особенно при кислом инфильтрате, и растет выход Р-мин в раствор.

Эпизодические наблюдения за составом грунтовых вод в Московском регионе и окружающих его областях дополняют данные многолетних исследований в бассейне Селигера. Грунтовые воды на обширной территории дренируют также ледниковые и послеледниковые отложения. Но здесь более разнообразные ландшафтные условия, выраженные главным образом в большем уровне освоения ландшафтов и снижении площади лесов.

Минерализация грунтовых вод (родников, колодцев и скважин) указанной территории изменяется в интервале от 110 до 545 мг/л. По ионному составу эти воды гидрокарбонатно-кальциевые, реакция их близка к нейтральной (рН=6,2–7,5). По этим показателям они мало отличаются от вод бассейна оз. Селигер. Более того, значения концентраций фосфора и других важнейших микроэлементов



области. В значительной части случаев (из 31-го) содержание хлоридов было менее 20 мг/л, что исключает значимое загрязнение большей части вод, кроме объектов Московской области. Среднее содержание Р мин для 30 объектов составило 0,29 мг/л (при ПДК для питьевых вод 0,2 мг/л). При расчетах была исключена высокая концентрация фосфора 1,54 мг/л при сопутствующем низком содержании хлоридов, всего 3,6 мг/л.

Минимум содержания Р мин наблюдается в объектах Тверской, Ярославской и Московской областей, а максимум – главным образом в водах последней. Иногда (в объектах Московской области) отмечалось сезонное колебание концентраций нитратного азота – от 0,6 до 23 мг/л N на фоне мало меняющегося содержания Р мин – 0,24 - 0,22 мг/л.

Из сказанного следует, что обогащение грунтовых вод фосфором является следствием загрязнения почв и современных биогеохимических процессов, усиливающих миграцию элемента в грунтовые воды из ранее накопленных резервов. В этих явлениях можно видеть аналогию с повышенным выходом фосфатов из иловых отложений в водную массу озер и водохранилищ, подвергшихся антропогенному эвтрофированию. Пример длительно изучавшегося автором Валдайского озера [4] показывает, что прежде, до «внезапного» эвтрофирования его, в условиях мезотрофии, илы на больших глубинах содержали много фосфора (до 0,8% Р в сухом веществе). Этот элемент был связан с железом, содержание которого составляло 4-5%. Однако выход фосфора в воду был затруднен; даже при возникавших иногда условиях аноксии в придонном слое воды концентрация фосфора повышалась незначительно, до 0,025–0,045 мг/л.

Следовательно, если раньше илы задерживали фосфор, то сейчас их роль изменилась. Они стали источниками дополнительного, внутреннего источника Р мин для озерных вод. Новая роль отложений поддерживается высоким развитием фитопланктона и быстрой минерализацией мертвой легкоокисляемой и иной органики, т.е. возросшей активностью биогеохимических процессов [15]. Активной миграции фосфора и других химических элементов из почв, в том числе и из низинной торфяной залежи, способствуют, видимо и антропогенный, и климатический факторы, ускоряющие биогеохимические процессы.

**Выводы.** Из результатов исследований следует, что наблюдаемые повышенные концентрации фосфора и цинка в грунтовых водах сельских ландшафтов обусловлены как загрязнением почв, так и современной биогеохимической активностью в системе биота – почва – грунтовые воды. Вынос указанных элементов из почв и их рассеяние можно рассматривать как положительное явление (самоочищение почв). Однако, миграция указанных элементов, находившихся ранее в виде резервов, и включение их в большой круговорот способствуют расширению ареалов загрязнения природной среды. Для ограничения ареалов с интенсивной миграцией рассматриваемых элементов и, соответственно, загрязнения природной среды, необходимо сохранять в структуре территорий значительную долю ненарушенных и слабонарушенных ландшафтов.

### Литература

1. Глазовская М.А. Биогеохимическая организованность экологического пространства в природных и антропогенных ландшафтах как критерий устойчивости //Известия РАН. Серия географическая. 1992, № 5. С. 5-12.
2. Коронкевич Н.И. Водный баланс Русской равнины и его антропогенные изменения. – М.: Наука. 1990. 205 с.
3. Нечаева Е.Г. Мониторинг вещественно-динамического состояния геосистем в познании физико-географического процесса //География и природные ресурсы. 2007, № 3. С. 108–116.
4. Шилькрот Г.С. Типологические изменения режима озер в условиях культурных ландшафтов. – М.: Наука. 1979. 168 с.
5. Кудерина Т.М., Шилькрот Г.С. Мониторинг состояния озера Селигер в новых условиях природопользования //Теория и практика восстановления внутренних водоемов. Сб. трудов междуна. научн.-практ. конф. СПб. 15–18 октября 2007. СПб: Изд. «Лема». 2007. С. 224–230.
6. Шилькрот Г.С. Миграция фосфора в системе почва - грунтовые воды в сельских ландшафтах лесной зоны //Геохимия ландшафтов и география почв (К 100-летию М.А. Глазовской). // Всероссий. научн. конф., Москва, 4–6 апреля 2012. М.: Изд. МГУ. 2012. С. 363–365.
7. Ахметьева Н.П., Латина Е.Е., Кудряшова В.В. Родники на водосборе Ивановского водохранилища //Природа. 2007. № 2. С. 66 –70.

8. Мотузова Г.В., Барсова Н.Ю., Карпова Е.Ф., Кочарян А.Г. Формирование химического состава почвенных вод в береговой зоне Ивановского водохранилища //Известия РАН. Серия географическая, 2010. № 3. С. 109–116.

9. Косов В.И., Сабелев Ю.П., Ненастьева Г.В., Морозов В.П., Сафронова А.Л. Исследование физико-химических свойств торфяного месторождения с целью охраны окружающей среды //Географические аспекты рационального природопользования. Калинин. 1987. С. 60–64.

10. Семёнова И.В., Лыков И.Н., Каткова М.Н. Оценка экологического состояния и риска использования воды родников урбанизированных территорий //Проблемы региональной экологии. 2012. № 6. С. 29–33.

11. Горбатов Е.С. Основные геохимические ассоциации элементов в осадках Шатурских озер //Сб. н. тр. «Актуальные проблемы экологии и природопользования. М.: Росс. ун-т дружбы народов. 2013. Вып. 15. С. 168–172.

12. Алещук Л.В. Водорастворимые органические вещества из растительного опада (подстилки) как носители металлов //В кн.: Геохимия природных и техногенно измененных биосистем/ отв. ред. проф. В.В. Добровольский. – М.: Прометей. 2003. С. 20-26.

13. Saura M., Frisk T., Sallantaus T., Bilalerdin A. The effects of forest fertilization on a small polyhumic lake //Verh. Internat. Verein. Limnolog. Stuttgart. 2000. Vol. 27. P. 3029–3033.

14. Кудярова А.Ю. Хемосорбция фосфат-ионов и деструкция органо-минеральных сорбентов в кислых почвах //Почвоведение. 2010. № 6. С. 681–697.

15. Шилькром Г.С. Биогеохимические процессы и потоки веществ и энергии в нарушенных водных экосистемах //Известия РАН. Серия географическая. 2008. № 3. С.35-44.