

ГЕОХИМИЯ

УДК 628.81

ОСОБЕННОСТИ ЗАКИСЛЕНИЯ ВОД
НА ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ
И В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2015 г. Член-корреспондент РАН Т. И. Моисеенко,
Н. А. Гашкина, М. И. Дину, Т. А. Кремлева

Поступило 08.12.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215170211

Обширное использованиескопаемого топлива в Северной Америке и Европе в XX в. обусловило преобладание антропогенной эмиссии SO_2 , NO_x над природными источниками [1]. Количество антропогенной S, выпадающей на подстилающую поверхность, в глобальном масштабе от менее 0.1–0.3 в фоновых районах до более 3 в урбанизированных и промышленно развитых регионах Европы и Северной Америки, а неорганического азота 0.1–2 гS/($\text{m}^2 \cdot \text{год}$) соответственно [2]. На Европейской территории России (ЕТР) выпадения антропогенной серы 0.8–1.5, при этом наиболее высокие показатели выявлены на Кольском Севере и в южных регионах, 0.1–0.6 гN/($\text{m}^2 \cdot \text{год}$) [3]. На территории Западной Сибири (ЗС) выпадения кислотообразующих агентов 0.1–0.5 кЭкв/га [4].

Выбросы кислотообразующих газов привели к формированию кислых осадков, закислению вод и почв. Выпадения осадков с повышенной кислотностью ($\text{pH} < 4$) на Северо-Западе, в Предуралье, западных и центральных районах РФ. Частота кислых осадков с $\text{pH} < 5$ 30–80% в зависимости от сезона [5].

Для выявления антропогенного закисления вод со всем комплексом негативных процессов требуются специальные методы исследований и аналитических измерений, использование ряда критериев [6–9]. Одни из первых методических корректных территориальных обследований озер в России проведены на Кольском Севере в рамках международного проекта “Survey Lakes”. На основе обследований была дана оценка закисления вод [6]. Появились данные об антропогенном за-

кислении вод малых озер в ряде других регионов России – Карелии, Архангельской, Вологодской областях [10, 11], Сибири [4]. Эти работы дали основание полагать, что закисление вод развивается на обширных территориях России.

Цель исследований – выявить закисленные озера на ЕТР, в ЗС, провести сравнительный анализ факторов и особенностей антропогенного закисления вод в этих регионах.

В основу обобщения легли результаты исследований вдоль трансекты север–юг. На ЕТР обследовано более 300 малых озер от Кольского п-ова до Прикаспийской низменности (2003–2009 гг.), в ЗС от п-овов Ямал, Гыдан до степной зоны – более 150 озер (2011–2012 гг.). Методы исследований в [9].

Закисление вод развивается при сочетании двух условий: высокого уровня выпадения кислотообразующих веществ с учетом продолжительности действия; природной чувствительности водоемов по геологическим, ландшафтно-географическим, климатическим характеристикам. Уязвимыми считают воды водоемов, которые сложены гранитами, гранито-гнейсами и кремнистыми формациями, обнаженные или покрытые отложениями сходной литологии и выщелоченной почвой с низким насыщением ее основными катионами (менее 20%) [1, 11].

В районах ЕТР формирование кислых дождей связано с выбросами окислов S медно-никелевыми плавильными производствами (на северо-западе региона), выбросами предприятий черной металлургии и крупных теплоэнергетических объектов, работающих на мазуте, угле (в центральных, южных регионах). В ЗС основным источником кислотообразующих газов может быть перенос со стороны предприятий Южного Урала и сжигание попутного газа при нефтедобыче. Плотность факелов на этой территории самая высокая в мире. Можно предположить, что при сгорании попутного газа, как и любого органическо-

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Российской Академии наук, Москва
E-mail: ti.moiseenko@gmail.com
Тюменский государственный университет

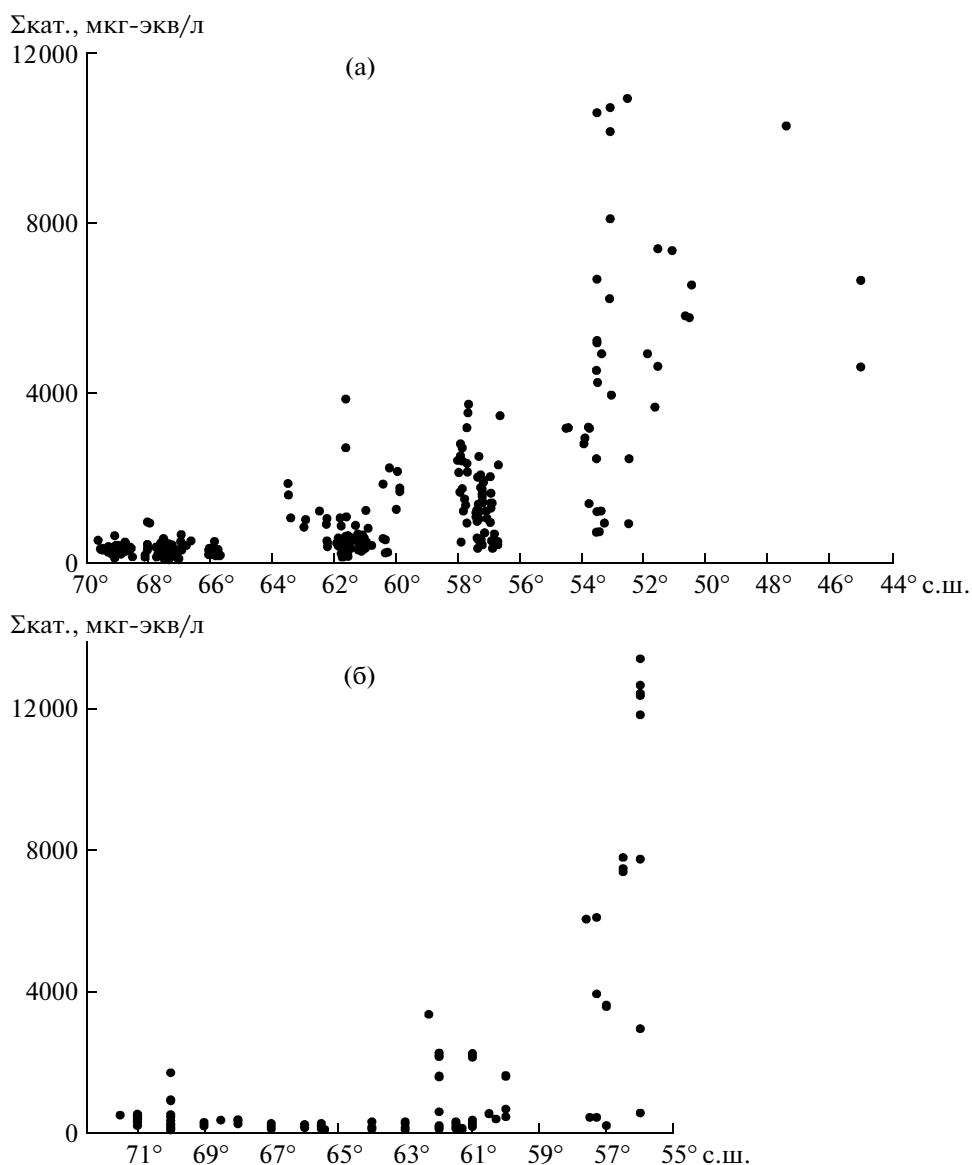


Рис. 1. Распределение суммы катионов (Σ кат., мкг-экв/л) в водах малых озер ЕТР (а), ЗС (б) в широтном градиенте.

го топлива, в атмосферу выбрасываются окислы N, S, Cl. Наряду с региональными выбросами возможно трансграничное влияние кислотообразующих газов на эту территорию со стороны развивающихся стран, особенно Китая.

Тундровая и северо-таежная зона ЕТР представлены кристаллическим архейско-нижнепротерозойским фундаментом, который выходит на поверхность, образуя Балтийский щит, южная часть равнины перекрыта мощным верхнепротерозойским и фанерозойским осадочными чехлами. В тундровых и таежных зонах ЗС повсеместно распространены четвертичные рыхлые осадочные горные породы морского и ледникового происхождения — мерзлые, мономинеральные с большой долей силикатов, кварцевых песков. В зоне

распространения талых поверхностных отложений от широты средней тайги ЗС и южнее наибольшие площади занимают аллювиальные и флювио-гляциальные перемытые песчаные породы с преобладанием кварца.

Высокое содержание катионов в воде обеспечивает буферную способность вод, а низкое, наоборот, создает потенциал к их закислению. Наши исследования выявили, что на огромных территориях ЕТР, ЗС встречаются озера с низким содержанием основных катионов в воде (за исключением лесостепной и степной зон). Эти озера потенциально уязвимы к кислотным выпадениям. Наибольшие предпосылки к развитию закисления существуют в гумидной зоне ЕТР, ЗС, охватывающей территории от тундры до таежных

Таблица 1. Распределение озер (%) по значениям pH и цветности вод в тундро-таежных зонах (тундра, лесотундра, северная и средняя тайга) ЕТР, ЗС

pH	Цветность, °Pt–Co						<i>n</i>
	<10	10–30	30–60	60–100	>100		
ETP							
4–5	1.0	1.0	0	1.5	1.0		201
5–6	3.4	1.5	1.5	0.5	2.9		
6–7	2.9	23.6	27.6	14.3	3.9		
7–8	0.5	3.4	8.4	0.5	0.5		
ЗС							
4–5	2.5	2.5	2.5	5.7	3.3		166
5–6	5.7	6.5	13.1	7.4	8.2		
6–7	2.5	6.5	5.7	6.5	4.1		
7–8	0	6.5	4.9	0.8	6.5		

регионов. Это заключение подтверждается территориальным распределением содержаний основных катионов $\Sigma([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+])$ в водах малых озер ЕТР, ЗС (рис. 1). По мере продвижения к югу содержание основных катионов в водах суши увеличивается, особенно в зонах смешанного леса, степей ЕТР, южной тайги и лесостепи ЗС. Высокие содержания катионов в водах озер в широтном градиенте по направлению к югу связано с литологическими условиями водосборов и характеризует устойчивость вод южных регионов к антропогенному закислению, поэтому рассмотрены тундровый и таежный регионы.

Следует отметить, что в гумидных зонах распространены озера с высокими содержаниями гумусовых кислот (цветные воды), которые являются природно подкисленными. В таковых озерах могут быть воды с $pH < 5$ при высокой цветности вод (более $100^\circ Pt–Co$). Однако бесспорно, что озера с низкими значениями pH и высокой прозрачностью вод относятся к антропогенно-закисленным, где в анионном составе преобладают анионы сильных кислот – сульфаты, нитраты, хлориды [7, 12, 13].

Для выделения антропогенно-закисленных и природно-подкисленных вод исследованные озера были подразделены по значениям водородного показателя и цветности вод (табл. 1). На ЕТР, в ЗС большая часть исследованных озер характеризовалась реакцией водной среды, близкой к нейтральной, и цветностью 10–100° $Pt–Co$ -шкалы и более. В тундрово-таежных зонах ЕТР доля озер с $pH < 6$ и цветностью вод менее 10° $Pt–Co$ -шкалы 4.4, на территории ЗС доля таких озер 8.2%. Доля озер с цветностью менее 30° $Pt–Co$ -шкалы и $pH < 6$ на ЕТР 6.9, в ЗС 17.2%. При этом доля сильно закисленных озер с $pH < 5$ и цветностью менее 30° $Pt–Co$ -шкалы на ЕТР 2.0, тогда как в ЗС 5.0%. В целом 6.9% озер в тундрово-таежном регионе

ЕТР можно отнести к антропогенно-закисленным озерам, в ЗС – 17.2%. Встречены подкисленные озера с более высокой цветностью вод, для которых сложно выявить антропогенный вклад в изменение их химического состава.

Для ЗС характерно высокое содержание органического вещества вследствие высокой заболоченности водосборов. Однако дискуссионен вопрос о буферных свойствах гумусовых кислот. Органические кислоты могут в ряде случаев быть важным фактором закисления [14, 15], и озера с высокой цветностью вод могут быть уязвимы к кислотным нагрузкам при низких содержаниях Са. Показано, что в определенных условиях гумусовые кислоты способны продуцировать протоны, вызывая дополнительное снижение водородного показателя.

Механизм закисления и вклад анионов кислот в депрессию водородного показателя различен в разных регионах и природно-климатических зонах. На рис. 2 представлены примеры анионной композиции антропогенно-закисленных озер (с $pH < 5$ и цветностью менее 30) на ЕТР, в ЗС. Закисление вод на ЕТР обусловлено техногенными сульфатами. Они доминируют в ионной композиции техногенно-закисленных озер. Это закономерно, поскольку на данной территории преобладают выбросы техногенной S металлургическими плавильными производствами. Механизм закисления здесь контролирует поток техногенных сульфатов на водосборы. Нитраты содержатся в крайне низких концентрациях и не оказывают влияния на кислотность вод.

В водах ЗС ситуация более сложная и обусловлена совместным влиянием различных анионов сильных кислот: хлоридов, нитратов, сульфатов. В этих озерах (например, озера 10, 11, 15, 16) в процессах закисления вод может играть органический анион, как рассмотрено выше. Есть озера,

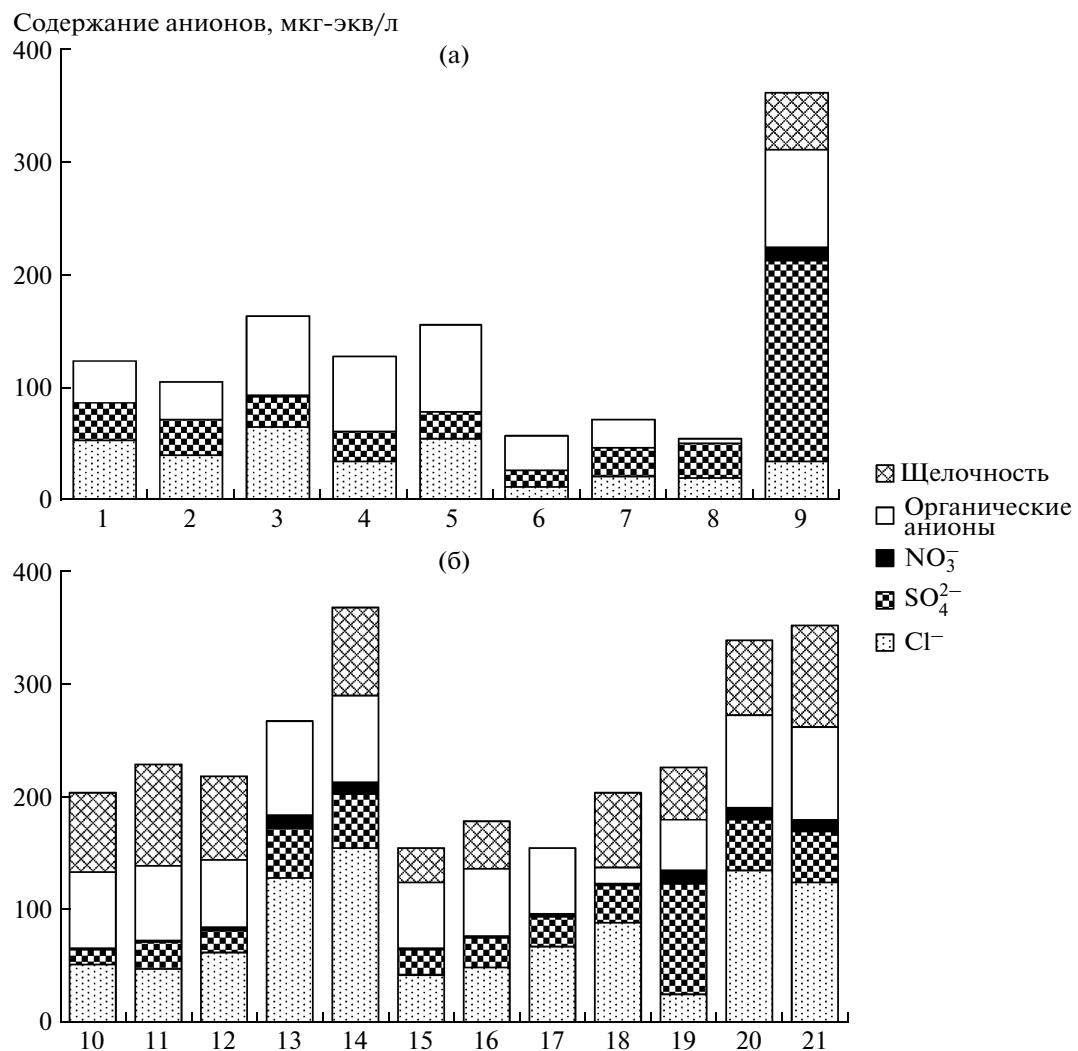


Рис. 2. Примеры анионного состава вод озер с $\text{pH} < 5$ на ЕТР (а) (1 – в лесотундре, 2–8 – в северной тайге, 9 – в средней тайге) и ЗС (б) (10–12 – в тундре, 13, 14 – в северной тайге, 15–21 – в средней тайге).

где существенное влияние на закисление вод оказывают хлориды (13, 14, 20, 21) и в озере (19) – сульфаты, вклад нитратов в закисление вод не столь велик, но он больше, чем для ЕТР. Особо следует остановиться на хлоридах, которые в условиях Западной Сибири могут быть дополнительным фактором депрессии водородного показателя. Воды ЗС по сравнению с водами ЕТР в анионной композиции содержат значительно большие содержания Cl^- , что связано с природными условиями региона (потоками в прошлом из мантии, гумификацией поднимающихся из недр нефтяных углеводородов, расположением на месте бывшего моря). В [13] детально рассмотрен возможный вклад Cl^- в процесс закисления вод в Великобритании. Подчеркнуто, что эмиссия Cl^- была высокой в процессе сжигания угля на тепловых электростанциях в прошлом.

Сжигание попутного газа в ЗС также способно производить Cl^- в северных и таежных регионах.

Таким образом, наши исследования выявили факт антропогенного закисления вод на ЕТР, в ЗС. Этот процесс развивается на водоемах, подстилающие породы которых представлены гранитными и кварцевыми формациями. Закисленные озера с высокой прозрачностью вод, низкими $\text{pH} (<6)$ и доминированием сильных кислот в анионной композиции на ЕТР 4.4, в ЗС 8.2%. Основные факторы на ЕТР – выбросы техногенной S металлургическими плавильными производствами, в ЗС – сжигание попутного газа на нефтедобывающих производствах, которые при сочетании с природными факторами определяют здесь сложный механизм развития закисления вод.

Несмотря на значительное снижение выбросов антропогенной S в Северной Америке, Европе, включая Россию, эмиссия кислотообразую-

щих газов, особенно нитратов, возрастает в мире вследствие выбросов в развивающихся странах, особенно Китае. Поэтому проблема закисления вод и почв сохраняет актуальность в XXI в.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14–17–00460).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuylenstierna J.C.I., Rodhe M., Cinderby S., et al.* // AMBIO. 2001. V. 30. № 1. P. 20–28.
2. *Gredel T.E., Benkovitz C.M., Keene W.C., et al.* Global Emission Inventories of Acid-Related Compounds // Water, Air and Soil Pollut. 1995. V. 85. P. 25–36.
3. EMEP/MSC-W 2000 Performance of EMEP Eulerian Acid Deposition Model for 1998. Oslo: The Norwegian Meteorol. Inst., 2000. EMEP Rept. 3/2000. 34 p.
4. Семенов М.Ю. Кислотные выпадения на территории Сибири: расчет и картирование допустимых нагрузок. Новосибирск: Наука, 2002. 143 с.
5. Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. 2-е изд. М.: Финансы и статистика, 2000. 672 с.
6. *Henriksen A., Skjelvåle B.L., Moiseenko T., et al.* // AMBIO. 1998. V. 27. P. 80–91.
7. *Sullivan T.J.* Aquatic Effect of Acid Deposition. Boca Raton, Fl.: Lewis Publ., 2001. 540 p.
8. *Моисеенко Т.И.* Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 276 с.
9. *Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I., Kremleva T.A., Khoroshavin V.Yu.* // Geochem. Intern. 2013. V. 51. № 13. P. 1031–1148.
10. *Комов В.Т., Лазарева В.И., Степанова И.К.* // Биология внутр. вод. 1997. № 3. С. 5–17.
11. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* // Вод. ресурсы. 2011. Т. 38. № 1. С. 39–56.
12. *Jeffrey S.K., Norton S.A., Haines T.A., et al.* // Environ. Pollut. 1992. V. 78. P. 37–44.
13. *Evans C.D., Monteith D.T., Fowler D., et al.* // Environ. Sci. and Technol. 2011. V. 45. № 5. P. 1887–1894.
14. *Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D.* // Nature. 2007. V. 450. P. 537–539.
15. *Clark J.M., Bottrell S.H., Evans C.D., et al.* // Sci. Total Environ. 2010. V. 408. № 13. P. 2768–2775.