

ЗОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР¹

© 2011 г. Т. И. Моисеенко, Н. А. Гашкина

Институт водных проблем Российской академии наук

119333 Москва, ул. Губкина, 3

Поступила в редакцию 10.12.2009 г.

Проанализированы зональные особенности закисления вод малых озер на Европейской территории России. Дана оценка условий, при которых возможно развития процесса. На основе изучения изменчивости химического состава вод и определения различных критериев, по которым оценивается закисление вод, доказано развитие процесса на гумидной части изучаемой территории: в регионах тундры, тайги и лесов. Рассмотрены ведущие природные и антропогенные факторы, сочетание которых определяет механизм закисления и его вторичные эффекты. Доказано увеличение концентраций ряда металлов (Al, Zn, Pb и других) в водах с низкими рН, а также при увеличении цветности вод. Рассчитаны критические нагрузки кислотных выпадений и их превышения для озер различных природно-климатических зон.

Ключевые слова: озера, закисление, кислотонейтрализующая способность вод, критические нагрузки.

Глобальное загрязнение атмосферы кислотообразующими веществами (окислами S и N) в течение прошлого столетия, главным образом от сгорания мазута, каменного угля и в процессе выплавки металлических руд, привело к формированию кислотных осадков, которые обусловили закисление почв и вод. Уровень эмиссии антропогенной серы в Европе и Северной Америке быстро нарастал в начале XX в. и к его середине достиг максимальных значений. За последние 20 лет, несмотря на существенные снижение выбросов SO₂ в Европе и Северной Америке, выпадения сульфатов на водосборы превышают уровень доиндустриального периода по крайней мере в 10 раз. В отличие от тенденции снижения SO₂, эмиссия NO_x в последние десятилетия в мире или сохраняла стабильность или нарастала, а по прогнозным данным для ряда стран может стать сопоставимой с SO₂ [34]. Особое беспокойство мировой общественности вызывает стремительный рост выбросов кислотообразующих газов в Китае, а также в развивающихся странах южной Америки и Африке [19, 22, 23]. Поэтому, несмотря на тенденцию снижения в последние десятилетия выбросов кислотообразующих веществ в Европе и Северной Америке, проблема закисления вод в глобальном масштабе остается чрезвычайно острой в XXI в. [44].

Закисление вод — сложный процесс. Наряду со снижением рН вод развивается комплекс негативных явлений, связанный с прямыми и опосредованными влияниями выпадения кислотообразующих веществ и их сухого поглощения подстилаю-

щей поверхностью: снижается насыщение почв на водосборе обменными основаниями и соответственно — их содержания в поверхностных и подземных водах, уменьшается щелочность вод вследствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными техногенными кислотами, выщелачивание металлов из слагающих водосборы пород (Al, Cd, Zn, Mn и др.). Наиболее подвержены закислению малые озера автономных ландшафтов — наиболее уязвимые к выпадению кислотообразующих веществ на водосборы [9].

Несмотря на точку зрения, что для территории России этот процесс не характерен [13], многими исследованиями было показано, что антропогенное закисление вод проявилось в ряде регионов России — на Кольском п-ве, в Карелии, Архангельской и Вологодской областях [3, 4, 6, 7, 9, 37]. Различия в оценках данного процесса объясняется разными подходами и методами исследований. Для крупных водных систем, испытывающих воздействие стоков тех или иных производств, будет характерно подщелачивание. Повышение минерализации и подщелачивание вод развивается в зонах распространения пылевых выбросов от горно-перерабатывающих и плавильных производств, а также происходит в водных объектах строительных и городских территорий. Обычно импактные зоны подщелачивания распространяются на удаление 30–50 км от источника пылевой эмиссии, в то время как кислотообразующие агенты (окислы серы и азота) переносятся на значительно более дальние расстояния, приводя к закислению почв и вод. Поэтому для выявления этого процесса требуются специальные методы исследований и аналитических измерений [48]. Одни из первых методически корректных тер-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 07-05-00302, 10-05-00854).

риториальных обследований озер в России были проведены на Кольском Севере в рамках международного проекта “Survey lakes”, на основе которых была дана оценка факторов, механизмов и экологических последствий закисления вод [9, 25, 37]. Однако ситуация на всей Европейской территории России (ЕТР) была не ясна.

Целью работы было дать оценку географическим закономерностям развития процесса закисления вод в современный период, проанализировать вклад основных факторов, сочетание которых определяет механизм развития процесса в различных природно-климатических зонах; определить критические нагрузки кислотных выпадений и их превышения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В основу работы легло обобщение результатов оригинальных исследований химического состава вод 323 малых озер на территории ЕТР вдоль трансекты от Кольского п-ова (зона тундры) до Прикаспийской низменности (аридная зона), проведенных в 2001–2008 гг. по единой методической схеме.

В исследования включались озера, не подверженные каким-либо прямым источникам загрязнения, площадь водного зеркала которых не более 20 км². Чтобы свести к минимуму влияние межгодовых и сезонных вариаций, отбор проб проводился в сжатый временной интервал позднего осеннего охлаждения, когда вегетационные процессы незначительны, устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация. Соблюдение этих условий рекомендовано в проектах “Survey lakes”, которые проводятся раз в 5–10 лет в Европе и Северной Америке для выявления влияния воздушных переносов загрязняющих веществ (ЗВ) на озерные системы, включая кислотообразующие газы SO₂ и NO_x [18, 25, 50].

Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки фирмы “Nalgen®”, материал которых не имеет сорбирующих свойств. Предварительно бутылки были тщательно вымыты в лаборатории. При отборе проб воды бутылки ополаскивались дважды водой озера, затем помещались в темные контейнеры и в охлажденном виде (~4°C) в сжатые сроки транспортировались в лабораторию.

Определение химического состава вод выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями [46] в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КарНЦ РАН и Института водных проблем РАН. Аналитическая программа работ включала в себя определение pH, электропроводности χ , Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, щелочности Alk, SO₄²⁻, Cl⁻, цветности (Цв), NO₃⁻, NH₄⁺, общего азота и фосфора (N_{общ} и P_{общ}), P_{мин}, Si. Содержание органического вещества (ОВ) определя-

лось по перманганатной окисляемости (ПО), затем рассчитывалось общее содержание углерода ТОС по полученным зависимостям для вод Норвегии и Кольского п-ва: ТОС = 0.764ПО + 1.55.

Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод осуществлялась по единой системе стандартных растворов при постоянном жестком внутрилабораторном контроле; корректность получаемых результатов подтверждена в ходе международной интеркалибрации [28].

Для контроля качества измерений pH, Alk, концентраций Cl⁻, SO₄²⁻, щелочных и щелочноземельных элементов использовали специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий в себя оценку баланса ионов, основанную на контроле измеренной и расчетной χ , электронейтральности с учетом содержания ОВ [40]. Содержание органического аниона Aⁿ⁻ оценивалось также по ПО на основе эмпирически полученных зависимостей между этими параметрами в рамках проекта “Survey lakes” (на примере озер Кольского Севера и Норвегии) [25].

ХАРАКТЕРИСТИКА УСЛОВИЙ, ПРИ КОТОРЫХ ПРОИСХОДИТ ЗАКИСЛЕНИЕ ВОД

Закисление вод развивается при сочетании двух основных условий: высокой аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ с учетом продолжительности их действия и природной чувствительности территории по геологическим, ландшафтно-географическим и климатическим характеристикам. Уязвимыми считаются водосборы, сложенные гранитами, гранито-гнейсами, а также другими кремнистыми формациями, обнаженные или покрытые отложениями сходной литологии и выщелоченной почвой с низким насыщением ее основными катионами (<20%) [27, 33]. Закисление вод не происходит, пока кислотная нагрузка не превысила способность водосборной системы ее нейтрализовать. Если структура водосбора и слагающие ее почвы кислые и обедненные обменными основаниями, то закисление вод будет развиваться достаточно стремительно, поскольку протоны H⁺ и алюминий Al³⁺ будут сопровождать подвижные анионы NO₃⁻ или SO₄²⁻ в формируемых с водосбора потоках. При более высокой буферной емкости развитие закисления будет определяться объемами накопления кислотообразующих агентов на водосборе и в водоеме.

Обследованные озера располагаются на Восточно-Европейской равнине, средняя высота которой 170 м над уровнем моря, а возвышенности поднимаются до 300–400 м и более. Главная особенность равнины состоит в тектоническом строении: в се-

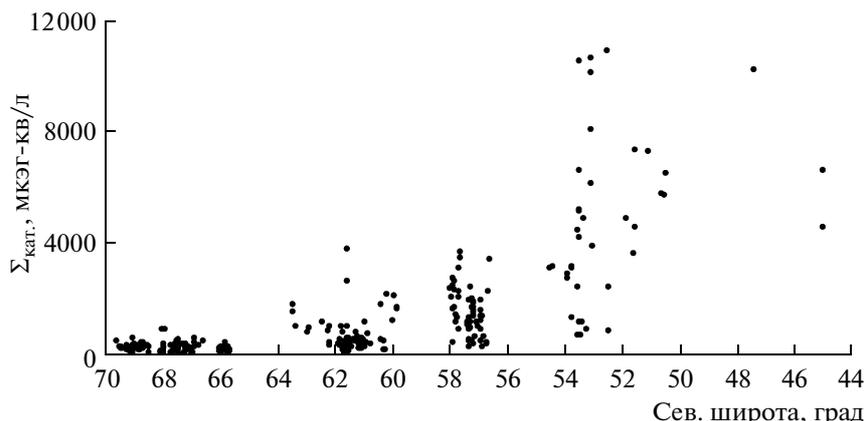


Рис. 1. Распределение суммы основных катионов $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ в водах малых озер в широтном градиенте.

верной ее части на Кольском п-ове и в Карелии кристаллический архейско-нижнепротерозойский фундамент выходит на поверхность, образуя Балтийский щит, а южная часть равнины перекрыта мощным верхнепротерозойским и фанерозойским осадочным чехлом.

Для оценки уязвимости водосборов по геологическим условиям формирования вод были изучены литогенные параметры на исследованной территории: твердость горных пород ($K_{\text{тв}}$) и соотношение петрогенных элементов к кремнезему. Твердость горных пород характеризует их устойчивость к химическому выветриванию, она определялась по шкале Мооса [2] как средневзвешенное значение твердости минералов, слагающих водосбор геологических формаций.

В качестве параметра, отражающего геохимический состав горных пород, предложен коэффициент отношения основных оксидов к кремнезему, химический состав пород брался по [1] $K_{\text{гп}} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$.

Территориальное распределение содержаний основных катионов ($\Sigma [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$) в водах малых озер представлено на рис. 1. По мере продвижения к югу их содержание в водах суши увеличивается, особенно в зонах смешанного леса и степей, что свидетельствует об увеличении их буферных свойств. Повышение концентраций катионов в широтном градиенте связано с литологическими условиями водосборов. Анализ территориального распределения на ЕТР литологических показателей уязвимости пород к кислотным нагрузкам показывает их изменчивость по направлению с севера на юг: твердость пород $K_{\text{тв}}$ уменьшается, при этом увеличивается способность пород к нейтрализации кислотных осадков за счет повышения их чувствительности к химическому выветриванию катионов.

Связь между суммой содержания катионов ($\Sigma_{\text{кат.}}$, мкг-экв/л) в водах и литологическими условиями (показателями $K_{\text{тв}}$ и $K_{\text{гп}}$) аппроксимируется следующими уравнениями:

$$\Sigma_{\text{кат.}} (\text{мкг-экв/л}) = 7.3e^{-0.5K_{\text{тв}}}, \quad r^2 = 0.54$$

$$\Sigma_{\text{кат.}} (\text{мкг-экв/л}) = 0.16e^{0.55K_{\text{гп}}}, \quad r^2 = 0.84.$$

Эти зависимости подтверждают известные факты, что содержание основных катионов в малых озерах очень тесно связано с литологическими условиями и способностью горных пород к химическому выветриванию, но дают численные зависимости с конкретными показателями. Чем выше соотношение петрогенных элементов к кремнезему, тем более высокое содержание катионов будет в водах суши и соответственно их устойчивость к закислению вод. В тундре и тайги, где преобладают кислые кристаллические породы, потенциально озера более уязвимы к закислению. В лесной зоне основная часть озер имеет высокое насыщение вод обменными основаниями. Однако встречаются озера с низким содержанием основных катионов. В зоне степей исследованные озера имели содержание катионов >5000 мкг-экв/л, что исключало возможность их закисления, поэтому в дальнейшее рассмотрение и оценку развития этого процесса в озерах степной зоны они не включались.

Для оценки региональной нагрузки выпадения кислотообразующих веществ на водосборы использованы показатели: среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленной S и N [21]. Широтное распределение данных по выпадению кислотообразующих веществ отражено на рис. 2. По мере продвижения с севера на юг имеет место тенденция увеличения выпадения антропогенной S, пересчитанной на эквиваленты кислот, что обусловлено более высокой населенностью и индустриальным развитием средней полосы и южных регионов. Распределение концентраций форм N выявляет закономерность, аналогичную распре-

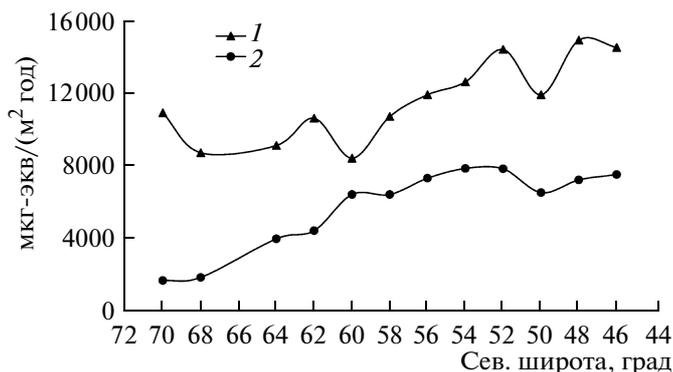


Рис. 2. Выпадение сульфатов 1 и нитратов 2 на водосборы в широтном градиенте.

делению S — значительное возрастание объемов их выпадения по мере продвижения к югу.

Сопряженное с объемами выпадения кислот повышение устойчивости пород в широтном срезе снижает риск развития закисления вод. Однако это правило не распространяется на все водосборы и озера. В каждом из обследованных регионов встречаются озера с низким содержанием основных катионов (за исключением степной зоны), что свидетельствует об их уязвимости к атмосферным выпадениям кислотообразующих веществ. В тундре, тайге и лесах существуют озера, где содержания основных катионов в водах озер низкие (рис. 1). В некоторых северных регионах, где литологические условия характеризуют территорию как очень уязвимую к кислотным нагрузкам, отмечается высокий уровень выпадений техногенной S, а также нитратов (рис. 2). Одним из таких примеров может служить

Таблица 1. Распределение озер, %, по значениям pH и Цв, Pt–Со шкалы, в природно-климатических зонах

pH	Цв, град.					n
	<10	10–30	30–60	60–100	>100	
Тундрово-таежные зоны						
<4	1.0	0.5	0.5	0	1.0	210
4–5	1.0	1.4	0	1.4	1.0	
5–6	3.8	2.9	1.4	1.0	3.3	
6–7	3.3	22.4	26.2	12.9	3.3	
7–8	0.5	3.3	7.6	0	0.5	
Лесо-степные зоны						
<4	0	0	1.0	0	0	113
4–5	0	1.0	0	1.0	0	
5–6	0	6.2	2.6	1.8	5.3	
6–7	1.0	9.7	3.5	2.6	2.6	
7–8	3.5	18.6	14.2	9.7	0	
>8	1.0	13.3	1.8	1.0	0	

Кольский Север, где функционируют плавильные медно-никелевые комбинаты, а также некоторые районы Карелии, Архангельской и Тверской областей и другие.

Таким образом, анализ зональных особенностей формирования химического состава вод показывает, что наибольшие предпосылки к развитию закисления существуют в гумидной зоне, охватывающей от тундры до южной тайги при условии высокого уровня нагрузок кислотообразующих веществ на их уязвимые водосборы.

КРИТЕРИИ И ОЦЕНКА ЗАКИСЛЕНИЯ ВОД ОЗЕР

Низкие значения pH не всегда свидетельствуют об антропогенном закислении вод. Они могут быть обусловлены также и их природным подкислением при больших содержаниях гумусовых кислот. На заболоченных водосборах существуют кислые дистрофные озера при Цв вод 100 град. Pt–Со шкалы и выше. Однако остается бесспорным тот факт, что низкие значения pH и Цв при доминирующем положении сульфатов в анионном составе — признаки антропогенного закисления вод.

В работе [12] дано понимание структуры зональных отличий с использованием аппарата дискриминантного анализа. Обобщенные расстояния Махаланобиса продемонстрировали, что на гумидной территории озера по гидрохимическим параметрам достаточно близки, однако существенно отличаются начиная с зоны южной тайги. Поэтому в процессе анализа данных озера были подразделены на группы: 1 — зона тундры, северная и средняя тайги; 2 — зона южной тайги, смешанного и широколиственного леса. В табл. 1 представлено распределение значений pH в водах озер в зависимости от Цв вод для этих зон.

Большая часть озер характеризовалась реакцией водной среды, близкой к нейтральной, и значениями Цв от 10 до 100 град. Pt–Со шкалы. В тундрово-таежных зонах доля озер с pH < 6 и Цв ниже 10 град. Pt–Со шкалы составила 5.8%, с Цв < 30 град. Pt–Со шкалы. — 5.8%. При этом доля сильно закисленных озер с pH < 5 и Цв менее 30 град. Pt–Со шкалы была 3.9%. В целом 10.6 % озер в тундрово-таежном регионе можно отнести к антропогенно-закисленным озерам. В лесах частота встречаемости аналогичных озер ниже и составляет 7.2% обследованных. В табл. 2 приведены значения ряда критериев для озер с различной Цв и pH вод, что позволяет более тщательно рассмотреть данный процесс и дать ему оценку.

Изменение концентрации анионов в сторону преобладающего положения анионов сильных кислот в анионной композиции — симптом закисления вод. $[\text{HCO}_3^-] < [\text{SO}_4^{2-}]$ — признак переходного состояния озер к закислению [18, 42]. Для

Таблица 2. Значения основных критериев химического состава вод, по которым оценивается их закисление (числитель – среднее значения, знаменатель – пределы варьирования)

Параметры, мг-экв/л									
pH	Цв	Alk	H ⁺	Σ _{кат.}	HCO ₃ ⁻ / (SO ₄ ²⁻ + NO ₃ ⁻)	ANC	A ⁿ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Тундра									
<6	<10	12	2.2	188	0.4	15	6.8	15.1	0.07
	10–100	$\frac{14.2}{6-23}$	$\frac{2.1}{1.3-3.0}$	$\frac{261}{236-287}$	$\frac{0.35}{0.1-0.6}$	$\frac{38.5}{30-47}$	$\frac{28.8}{19.4-38.3}$	$\frac{23.2}{13.5-33}$	$\frac{0.07}{0.07-0.14}$
6–8	<10	$\frac{73}{50-99}$	$\frac{0.2}{0.1-0.4}$	$\frac{333}{263-517}$	$\frac{0.9}{0.7-1.4}$	$\frac{75}{48-98}$	$\frac{7.7}{6.1-10.3}$	$\frac{81}{50-128}$	$\frac{0.41}{0.07-1.1}$
	10–100	$\frac{69}{35-135}$	$\frac{0.5}{0.2-0.8}$	$\frac{310}{206-617}$	$\frac{1.5}{0.5-4.7}$	$\frac{81}{47-146}$	$\frac{21.4}{7.3-49.0}$	$\frac{51}{21-90}$	$\frac{0.13}{0.07-0.7}$
Тайга									
<6	<10	$\frac{56}{0-400}$	$\frac{96}{1.1-457}$	$\frac{285}{56-1026}$	$\frac{0.4}{0-1.7}$	$\frac{67}{-51-413}$	$\frac{11}{3.6-25.6}$	$\frac{78}{23-230}$	$\frac{2.19}{0.07-10.6}$
	10–100	$\frac{139}{0-600}$	$\frac{32.7}{1-295}$	$\frac{345}{53-1200}$	$\frac{1.1}{0-3.4}$	$\frac{159}{0-799}$	$\frac{38.1}{15-70}$	$\frac{78}{14-166}$	$\frac{6.84}{0.07-42.0}$
	>100	$\frac{121}{0-400}$	$\frac{34.1}{1.1-173}$	$\frac{412}{157-1007}$	$\frac{1.2}{0-2.3}$	$\frac{212}{59-468}$	$\frac{103}{77-142}$	$\frac{77}{18-174}$	$\frac{4.6}{0.14-15}$
6–8	<10	$\frac{160}{48-233}$	$\frac{0.3}{0.1-0.7}$	$\frac{241}{130-350}$	$\frac{3.7}{1.6-7.0}$	$\frac{164}{58-235}$	$\frac{7.5}{1.2-11}$	$\frac{38}{26-62}$	$\frac{11.50}{0.07-34.3}$
	10–100	$\frac{216}{35-839}$	$\frac{0.2}{0-0.9}$	$\frac{359}{115-1213}$	$\frac{3.9}{0.4-7.7}$	$\frac{242}{54-910}$	$\frac{35}{70-11.4}$	$\frac{65}{16-254}$	$\frac{0.50}{0.07-4.8}$
	>100	$\frac{213}{136-269}$	$\frac{0.3}{0.1-0.7}$	$\frac{404}{273-568}$	$\frac{6.6}{1.9-12.4}$	$\frac{286}{198-375}$	$\frac{76}{64-117}$	$\frac{30}{0.2-67}$	$\frac{1.30}{0.21-5}$
Леса									
<6	10–100	$\frac{889}{50-2250}$	$\frac{20.0}{1.1-204}$	$\frac{1305}{503-2921}$	$\frac{4.7}{0.3-10.3}$	$\frac{983}{188-2335}$	$\frac{43.0}{15-76}$	$\frac{179}{91-342}$	$\frac{17.0}{5-60}$
	>100	$\frac{960}{600-1400}$	$\frac{2.7}{1.5-20}$	$\frac{1342}{831-2213}$	$\frac{4.6}{1.6-7.1}$	$\frac{956}{398-1662}$	$\frac{117.0}{89-177}$	$\frac{239}{90-346}$	$\frac{12.0}{7-18}$
	<10	$\frac{2122}{366-4400}$	$\frac{0.3}{0.1-0.6}$	$\frac{2346}{477-4906}$	$\frac{11.0}{6.5-13.6}$	$\frac{2018}{386-4276}$	$\frac{25}{13-41}$	$\frac{152}{56-333}$	$\frac{4.3}{0.14-7.6}$
6–8	10–100	$\frac{1562}{50-4400}$	$\frac{0.4}{0.2-1.0}$	$\frac{1883}{318-4914}$	$\frac{12.0}{0.4-42.6}$	$\frac{1590}{125-4525}$	$\frac{48}{12.2-151}$	$\frac{130}{9-245}$	$\frac{7}{0.1-49}$
	>100	$\frac{376}{152-600}$	$\frac{0.7}{0.5-0.9}$	$\frac{619}{329-909}$	$\frac{3.6}{2.4-4.8}$	$\frac{440}{209-670}$	$\frac{83.8}{81.2-86.4}$	$\frac{149}{15-867}$	$\frac{16}{13.6-18.6}$

оценки развития закисления был рассмотрен показатель соотношения молярной концентрации анионов: $[HCO_3^-] / ([SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$. С одной стороны, этот показатель отражает увеличение нагрузки сульфатов и нитратов, с другой – снижение буферной емкости вод. Анализ распределения данного показателя в воде озер в зонах тундры и тайги показывает, что для группы озер с pH < 6 и

Цв < 10 град. Pt–Co шкалы этот показатель, как правило, < 1, что подтверждает антропогенную природу закисления. В то же время в ряде озер, где pH вод близка к нейтральной, регистрируется доминирующее положение анионов сильных кислот. Это свидетельствует о нарушении ионной композиции вод вследствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными кислотами антропогенного происхождения и подтверждает начальную стадию нарушения

ионного баланса, что при усилении антропогенной нагрузки может привести к их закислению (табл. 2). Данный показатель информативен при изучении сезонной динамики и многолетнего тренда изменения гидрохимического режима на одних и тех же водных объектах, поскольку эти параметры достаточно легки в определении и в системе мониторинга вод имеют длительный период наблюдений [9]. В зоне лесов частота встречаемости озер, в водах которых анионы сильных кислот доминируют, ниже, что объясняется природным высоким содержанием вод основными катионами, соответственно — эти озера характеризуются высокой щелочностью.

В мировой практике показатель кислотнейтрализующей способности ANC — общепринятый критерий закисления вод [16, 24, 42]. Показатель кислотнейтрализующей способности вод находится двумя методами

$$\text{ANC}_1 = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-],$$

$$\text{ANC}_2 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^{n-}] - [\text{H}^+] - [\text{Al}^{3+}].$$

В этих расчетах концентрации катионов и сульфатов корректируются на устранение доли ионов, поступающих на водосборы в составе морских аэрозолей, по их отношению к хлоридам. Принимается, что хлориды в водах малых озер преимущественно атмосферного питания имеют в основном морское происхождение [25]. При достоверном химическом определении всех составляющих компонентов химического состава вод и хорошем показателе баланса ионов значения ANC_1 и ANC_2 совпадают. Разница между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и анионами сильных кислот выражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами, — их сумму, т.е. буферную способность системы [25].

В тундре обследованные озера имели кислотнейтрализующую способность вод в пределах 0–150 мг-экв/л, что указывает на высокую их уязвимость к закислению. Для более 20% обследованных озер в этой зоне этот показатель был <50 мг-экв/л (рис. 3), что принято авторами как критическое значение [9]. В тайге возрастает вариабельность данного показателя, что связано с большей разнородностью ландшафтов и геологической структуры, слагающей водосборы. Основная часть озер имеет показатель ANC в пределах 100–300 мг-экв/л. Процент озер в тайге со значениями ANC < 50 мг-экв/л сопоставим с тундрой, при этом встречаются озера в тайге с отрицательными значениями показателя. Если вернуться к рассмотрению ряда других показателей химического состава вод, отраженных в табл. 2, то можно убедиться, что эти озера характеризуются низким содержанием катионов, высоким уровнем накопления техногенных сульфатов, кото-

рые доминируют в ионной композиции. В зоне лесов основная часть обследованных озер имела высокие значения ANC (>350 мг-экв/л), в единичных озерах — значения были в пределах 100–200 мг-экв/л. В этих озерах pH было <6, Цв < 10 и в ионной композиции доминировали сульфаты техногенного происхождения. Таким образом, антропогенное закисление имеет место на ЕТР, частота встречаемости кислых озер повышается от южных к более северным широтам.

ВКЛАД ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ В МЕХАНИЗМ ЗАКИСЛЕНИЯ ВОД

Анализ публикаций, посвященных исследованию механизма закисления вод в различных природных условиях, показывает большую вариабельность вклада природных и антропогенных факторов в этот процесс [9, 10, 14, 15, 20, 29, 31, 32, 43]. На основе анализа литературных данных были выделены следующие основные факторы:

вытеснение природных слабых кислот более сильной серной кислотой вследствие ее выпадения на водосборы из загрязненной атмосферы и сухого поглощения SO_2 ;

поступление азотной кислоты с осадками или ее высвобождение из верхнего органогенного слоя почв;

вынос органических кислот (наиболее подвижной фракции гумусовых кислот) из почв и болот, расположенных на водосборе;

ионно-обменные преобразования морских аэрозолей в соляную кислоту на водосборах прибрежных зон.

В большинстве случаев механизм закисления определяется комбинацией нескольких факторов, которые взаимно могут усиливать действие друг друга. Рассмотрим их взаимодействие на примере исследованных озер.

Вытеснение природных слабых кислот сульфатами

Поступление серной кислоты в водные системы происходит за счет природных процессов (например, окисления сульфидов, содержащихся в породах), а также антропогенных источников: выпадения из загрязненной атмосферы или сухого поглощения. На исследованных водосборах геологические источники поступления сульфатов в воды суши не были выявлены. Как следует из данных по выпадению кислотообразующих агентов, выпадения сульфатов в 2–3 раза больше, чем нитратов (рис. 2). Следует отметить, что вследствие сухого поглощения SO_2 с последующим преобразованием в серную кислоту последняя может составлять 40–80% общего поступления кислот на водосборы [51]. При высоких объемах поступления серной кислоты на водосборы в воде озер происходит вытеснение

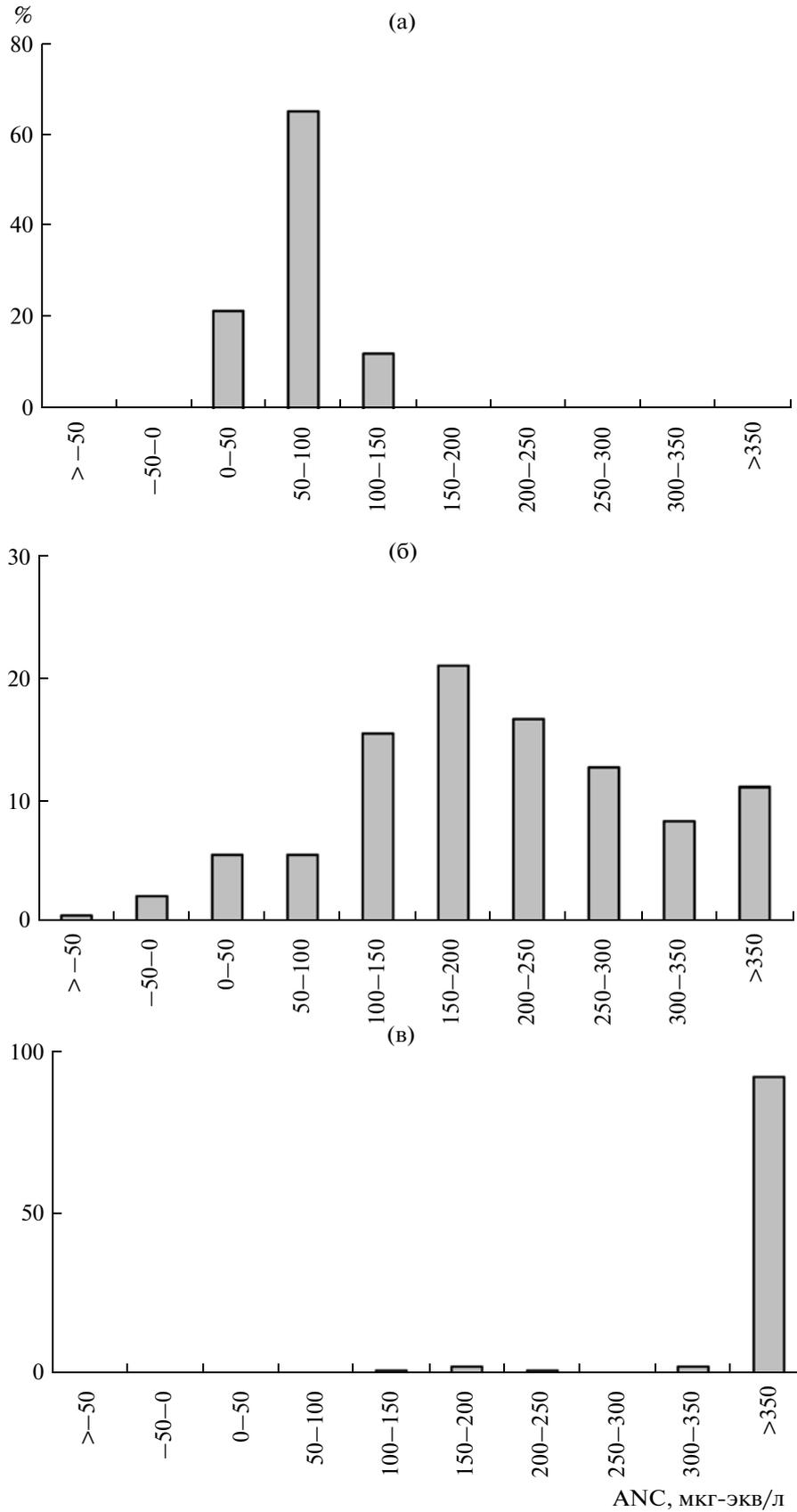


Рис. 3. Распределение озер в природно-климатических зонах по значениям кислотонейтрализующей способности вод. а – тундра, б – тайга, в – леса.

Таблица 3. Распределение анионов в водах озер со значениями pH < 6 и [Na⁺] < 0.858[Cl⁻], которое указывает на относительный вклад различных анионов в закисление вод (*n* – число озер с указанным соотношением анионов (левый столбец) в зонах тундры и тайги в общем числе озер, в которых наблюдается дефицит натрия по отношению к их пропорциональному содержанию в морских аэрозолях)

Соотношение анионов, %-экв	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	A ⁻	<i>n</i> , %
Тундра (69.62°–68.52° с.ш.)						
Cl > SO ₄ > A > Alk > NO ₃	7.8	36.7	3.2	0.02	1.8	33.3
Тайга (69.27°–60.79° с.ш.)						
SO ₄ > Cl > A > NO ₃ > Alk	30.2	15.9	0.0	0.05	3.2	5
SO ₄ > A > Alk > Cl > NO ₃	26.3	4.5	6.9	0.10	13.7	2.5
SO ₄ > Cl > Alk > A > NO ₃	20.2	7.7	4.7	0.24	1.8	10
SO ₄ > Alk > Cl > A > NO ₃	18.6	6.6	14.4	0.75	3.0	15
SO ₄ > Cl > A > Alk > NO ₃	17.7	17.5	4.8	0.04	11.6	2.5
SO ₄ > Alk > A > Cl > NO ₃	13.7	6.7	12.5	0.35	10.0	2.5
A > Alk > Cl > SO ₄ > NO ₃	5.8	7.0	10.2	0.05	27.8	12.5
A > Cl > SO ₄ > NO ₃ > Alk	9.1	17.4	0.0	0.06	24.7	5
A > SO ₄ > Cl > Alk > NO ₃	9.6	7.6	7.5	0.04	23.7	5
A > SO ₄ > Cl > NO ₃ > Alk	16.2	12.7	0.0	0.06	23.5	2.5
A > Alk > SO ₄ > Cl > NO ₃	7.3	6.0	13.5	0.04	21.3	2.5
A > SO ₄ > Alk > Cl > NO ₃	12.0	4.2	9.5	1.03	13.5	12.5
Alk > SO ₄ > Cl > A > NO ₃	16.9	6.2	26.6	0.87	4.5	5
Alk > SO ₄ > A > Cl > NO ₃	15.6	5.1	23.6	1.81	1.5	5
Alk > A > Cl > SO ₄ > NO ₃	8.3	8.6	22.4	0.02	11.3	2.5
Cl > SO ₄ > A > NO ₃ > Alk	19.5	21.8	2.9	0.06	8.3	2.5
Cl > Alk > SO ₄ > A > NO ₃	7.9	19.7	18.7	0.37	6.4	2.5
Cl > A > SO ₄ > NO ₃ > Alk	16.2	19.5	0.0	0.07	16.6	2.5

серной кислотой более слабых анионов природных кислот [43, 48]



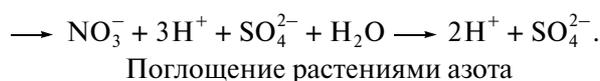
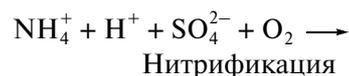
В большей части закисленных озер (с pH < 6), как уже упоминалось, доминируют сульфаты. Прямой связи между выпадением серы и содержанием ее в воде не установлено, что объясняется сложными ее химическими взаимодействиями на водосборе и в водоеме. Среди закисленных озер в тундрово-таежном регионе таковые озера составляют 42%, в зоне лесов – 10.5%. Вместе с тем, накопление сульфатов высокое и в озерах других типов, где доминируют анионы органических кислот (табл. 3).

Азотные соединения

Азотная кислота, как и серная, может быть одним из факторов закисления, вытесняя более слабые природные кислоты [14, 47, 48]. Нитраты, поступающие в поверхностные воды с атмосферными выпадениями или почвенным стоком, могут быстро утилизироваться водной биотой, высвобождая дополнительные протоны. При слабом насыщении

вод обменными основаниями в период дождей NO₃⁻ и H⁺ мобилизуются и поступают в озерные системы, обуславливая снижение pH [19].

Достаточно реактивная еще одна форма N – аммонийная, поступающая из атмосферы в результате человеческой деятельности. Она – скрытый потенциал в формировании отсроченной кислотности вод. Значительное влияние эта форма N может оказывать на процесс закисления при совместном поступлении с сульфатами. В почвах данная смесь под действием нитрификации и поглощения N растениями может производить дополнительные протоны [49]



Протоны серной и азотной кислот вступают в реакцию вытеснения и приводят к быстрому закислению, в то время как закисление, обусловленное

содержанием NH_4^+ , происходит позже по времени. Со временем аммонийный N может становиться источником повышения кислотности вод, когда депонированный в почве аммоний нитрифицируется в течение вегетационного периода, постепенно высвобождая дополнительные протоны, которые могут в массе поступить в водосборные бассейны в период дождей, вызывая снижение pH.

Если по объемам выпадения на водосборы нитраты в 2–3 раза ниже сульфатов (рис. 2), то их содержания в воде составляют десятые и сотые доли в содержании сульфатов (табл. 2), что свидетельствует о высокой степени утилизации данного иона как важного биофильного элемента в наземной и водной экосистемах. Вместе с тем, содержания в воде нитратов имеют достоверную корреляцию с выпадениями окисленного ($r = 0.66$) и восстановленного ($r = 0.71$) N. Несмотря на относительно низкие концентрации в водах, в закисленных озерах ($\text{pH} < 6$) он имеет функцию дополнительного усиления антропогенного закисления, как показано выше. В тундро-таежной зоне его вклад в процессы закисления минимален, составляет в сумме сильных кислот ($[\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$) от < 1 до 15%, в зоне смешанного леса значительно возрастает – от 5 до 25, в отдельных озерах до 40% (табл. 3).

Закисление органическими кислотами

На лесных и заболоченных водосборах достаточно важное значение имеет закисление вод, обусловленное увеличением содержания органических природных кислот. Органические кислоты могут в ряде случаев быть важным фактором уменьшения кислотнейтрализующей способности вод. Естественное разложение и окисление C в органогенном слое заболоченных лесных водосборов могут производить протоны [14, 15, 29, 32]. В течение сухих периодов протоны H^+ и органические анионы накапливаются в верхних слоях почв и могут вызывать резкое снижение кислотности в ручьях и небольших озерах в периоды ливней и половодья [18]. Исследования показали, что водные системы в Северной Америке и на юге Норвегии с высокой Цв более уязвимы к антропогенному закислению вследствие низких потоков Са с данных водосборов [16].

Как правило, повышение анионов органических кислот и нитратов происходит одновременно, что связано с процессами разложения ОВ и нитрификации. Наряду с природными факторами, предопределяющее условие усиления органического закисления – длительность периода и интенсивность воздействия аэротехногенной нагрузки сильных кислот на лесные и заболоченные водосборы [18], которые могли приводить к обеднению почв на водосборах обменными основаниями. Совместное действие сильных минеральных и органиче-

ских кислот способно усиливать закисление вод [29]. В исследованиях динамики выноса ОВ из почв в лесных экосистемах Кольского Севера, подверженных высокому уровню выпадения техногенной S (> 1 г S/м² год), показан феномен интенсивного процесса отмирания листвы, формирования подстилки и минерализации листвы [8]. Ускоренное разложение ОВ на лесных и заболоченных водосборах определяет большой объем выноса легкой фракции органических кислот за пределы почвенного горизонта лесных экосистем в озера в период взаимодействия атмосферных кислотных осадков с почвенным горизонтом. Таким образом, опосредованное воздействие сильных кислот на водосборы вызывает значительное увеличение образования фракции легкоподвижных органических кислот, которые обуславливают дополнительное снижение pH.

В группе закисленных озер, включая озера с цветными водами, сульфат-ион имеет сопоставимое значение с органическими анионами, превышая (в 24% озер в числе закисленных) или незначительно уступая органическому аниону (в 25% озер) (табл. 3). В этих случаях невозможно разделить вклад этих двух факторов, поскольку процессы протекают сопряжено во времени, могут иметь импульсный характер в период дождей. Можно заключить, что в этих озерах два фактора (или 3 с учетом поступления нитратов) обуславливают механизм закисления вод.

Трансформация морских аэрозолей

В прибрежной к морю зоне химический состав вод в значительной мере определяется влиянием морских аэрозолей – среди катионов доминирует Na^+ , среди анионов – Cl^- . Установлен феномен “эффекта морской соли” в процессах закисления вод [53]. Этот фактор играет значимую роль для водных систем в прибрежных морских районах. Основные катионы включая Na^+ морского происхождения замещаются в почве на протоны вследствие ионнообменных преобразований. На обедненных обменными основаниями водосборах Na^+ удерживается, а замещенные протоны H^+ экспортируются в поверхностные воды, вызывая закисление вод. В ряде работ обсуждается возможность влияния морских аэрозолей на закисление вод вследствие ионнообменных преобразований в почвах и активного поглощения Na^+ [29, 48, 53].

Показано, что сфагновый мох способен преобразовывать NaCl, поглощая Na^+ , что, естественно, приводит к избыточному накоплению протонов H^+ [15]. Активное поглощение Na^+ может предопределять длительная нагрузка сульфатов на водосборы и вызванный этим дефицит природного насыщения почв основными катионами ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) водосбора. В прибрежных зонах при условии техногенного загрязнения и преобразований водосбора HCl часто выступает доминирующим фактором в депрессии

pH. Эффект влияния морских аэрозолей на pH-депрессию зарегистрирован в прибрежных областях Европы и северо-востока США [10, 20, 29, 52]. На примере динамики химического состава вод тундрового ручья в период половодья доказано влияние ионнообменных преобразований морских аэрозолей на процесс закисления вод [10]. В Англии “эффект морского аэрозоля” считается ведущим фактором закисления ручьев и озер, который особенно остро проявляется в период интенсивных дождевых паводков [35, 50].

Для выявления степени поглощения Na^+ на водосборах исследованных озер его содержание в воде было откорректировано пропорционально отношению Na^+ к хлоридам в морской воде, мкг-экв/л,

$$\text{Na}^* = [\text{Na}^+] - 0.858[\text{Cl}^-].$$

Отрицательные значения Na^* характеризуют степень его поглощения на водосборе и высвобождения протонов, которые могут стимулировать закисление вод. В исследованиях авторов водосборы многих озер приурочены к прибрежным ландшафтам Баренцева и Белого морей. Из 210 исследованных озер в тундрово-таежной зонах для 4.3% была нарушена пропорция Na^+ и Cl^- в сторону избыточного содержания Cl^- , что свидетельствует о поступлении соляной кислоты, которая может оказывать дополнительное влияние на закисление вод. В табл. 3 представлена анионная композиция вод озер (%-экв), в которых наблюдался дефицит Na^+ по его пропорции к морским аэрозолям. Интересным был факт, что в зоне тундры и тайги для этой группы значения pH вод были < 6 (они были закисленны). Это указывает, что закислению этих озер в той или иной степени способствует и HCl. В зоне лесов также встречены озера с дефицитом Na^+ , но они характеризовались реакцией среды, близкой к нейтральной, в этом случае удержание Na^+ на водосборе может быть связано с другими явлениями, не рассматриваемыми в этой работе.

Анализ ионной композиции показывает, что в озерах, где $[\text{Na}^+] < 0.858 [\text{Cl}^-]$, были высоки также содержания сульфатов и органического аниона. В ряде озер сульфаты занимали доминирующее положение, а щелочность имела нулевое или крайне низкое значение. Поэтому в этих случаях сложно выделить ведущий механизм в процессах закисления вод. Можно заключить, что повышенный уровень выпадения сульфатов привел к обеднению водосбора обменными основаниями, что стимулировало поглощение Na^+ и высвобождение протонов в воду. Дополнительное влияние могло оказывать разложение и вымывание ОВ под влиянием выпадения сильных кислот.

Таким образом, в этих озерах можно предположить влияние трех основных факторов, вследствие которых происходит нарушение ионного равновесия и закисление вод: вытеснение анионов слабых кислот более сильными (H_2SO_4 и HNO_3), поступле-

ние гумусовых кислот из подстилки и верхних слоев почв заболоченных и лесных водосборов, ионнообменные преобразования морских аэрозолей.

Приведенные материалы показывают, что механизм кислотного закисления сложен и может определяться сочетанием нескольких факторов, наложением антропогенных факторов на природные условия формирования вод.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ВОД НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Кислотные осадки изменяют геохимические циклы элементов как на водосборе, так и в водоеме. Поэтому исследование их влияния на миграцию и круговорот металлов привлекает пристальное внимание ученых. Многочисленные исследования доказывают, что в закисленных водоемах увеличивается содержание металлов в воде. Этот феномен наиболее изучен для Al, но также есть данные об увеличении содержания и других металлов в условиях закисления вод [5, 18, 30, 36, 41]. На примере озер и ручьев на Кольском Севере был установлен факт повышения концентраций ряда металлов, особенно – таких как Al, Zn и Cd в воде закисленных озер [38]. Анализ результатов исследования > 300 озер скандинавских стран выявил достоверную зависимость содержания таких металлов как Cd, Zn, Co и Pb от H^+ , что указывает на мобилизацию этих элементов кислотными осадками из слабящих водосборы пород [45].

Следующие механизмы могут способствовать повышению содержания металлов в водных объектах при их закислении:

ускорение процессов химического выветривания металлов из минеральных пород; этот механизм может быть определяющим для пород, легко подверженных химическому выветриванию, или при наличии металлосодержащих геохимический провинций;

увеличение выноса металлов из почв под воздействием поступления сильных кислот; при низком насыщении почв основными обменными катионами сильные кислоты вовлекают металлы в транспортные потоки, что способствует выносу их в водные системы;

высвобождение их из органического материала в наземных экосистемах под влиянием ускоренных процессов отмирания и разложения ОВ на водосборах и в самом водоеме;

связывание металлов органическими лигандами, транспорт их в составе металлорганических комплексов с водосбора как следствие ускоренного кислотными осадками образования и повышенного выноса органических анионов; этот механизм может иметь значение в лесных и заболоченных водосборах;

диффузия металлов из донных отложений при десорбции вследствие изменения условий среды и минерализации накопленного ОВ; донные отложения, как широко известно, депонируют металлы, а при изменении окислительно-восстановительных условий в придонных слоях металлы могут высвобождаться в воду.

Анализ распределения выборочной группы металлов (Al, Zn, Mn, Fe, Cu, Pb, As) в закисленных озерах ($pH < 6$) и с водами, по значениям pH близкими к нейтральным, выявил интересные закономерности их поведения в зависимости от Цв и pH (рис. 4). Следует отметить, что в предшествующих работах по изучению влияния закисления на металлы, как правило, не учитывался показатель Цв, отражающей содержания гумусовых кислот.

Классический пример поведения лабильных элементов в закисленных водах — Al. Его содержание значительно более высокое в кислых водах, при этом в кислых цветных — наибольшее. Это свидетельствует о его миграции как в виде ионов, так и в связанной форме с органическими лигандами. Zn также больше в кислых озерах, Цв практически не влияет на его миграцию в водные объекты. Содержания Pb в кислых прозрачных озерах выше, однако в цветных водах — закономерность обратная.

Содержание Fe возрастает значительно с повышением Цв, при этом в нейтральных высокоцветных водах оно значительно выше, чем в кислых. Это указывает на миграцию Fe в озера в составе органических лигандов, и pH вод на этот процесс не влияет. Эти данные коррелируются с данными по миграции Fe в ручьи в период половодья, которые доказали высокую связь его концентраций с содержаниями ОВ [10]. Аналогично поведение Cu, но ее содержание не столь резко возрастает в цветных водах. Концентрация Mn также возрастает в высокоцветных водах, но более значимо в кислых водах. Миграция Cu, Pb и других металлов возросла в присутствии гумусовых кислот [5], что согласуется и с данными авторов. Следует отметить, что Mn, как и Fe, сопутствует водам, обогащенным гумусом [11]. В кислых озерах содержание As ниже по сравнению с нейтральными, что указывает на ограниченные миграции As в кислых водах.

Данные исследования авторов по распределению металлов в кислых водах подтвердили общую закономерность нарастания концентраций большей части металлов при закислении вод. Вместе с тем, они позволили выделить 3 класса миграционной активности металлов в водах различной Цв и pH вод: активное выщелачивание и миграция в виде ионов в закисленных прозрачных водах (типичные примеры — Al, Zn, Cd); преимущественная миграция в составе органических лигандов (типичные примеры — Fe, Mn, Cu); ограничение миграционной активности в кислых водах (As, Se). Вместе с тем, может иметь место феномен совместного влия-

ния выщелачивания ионов и миграции в составе органических лигандов, чем авторы объясняют распределение таких элементов как Mn, Al, Pb и других металлов в поверхностных водах суши.

КРИТИЧЕСКИЕ НАГРУЗКИ И ИХ ПРЕВЫШЕНИЯ

Определение способности водосбора к нейтрализации кислотных выпадений (буферной емкости) требует исследования множества сложных геохимических процессов, протекающих на водосборе под влиянием поступающих из атмосферы кислот или их сухого поглощения, а также критического снижения кислотонейтрализующей способности вод для биологических систем.

В последние годы в мировой науке широко используется концепция критических нагрузок CL, как научно-обоснованная методология для определения допустимых воздействий кислотообразующих веществ на водосборы [17, 25, 26, 38].

Метод расчета CL основан на определении изменения природного содержания катионов в водах суши с течением времени под воздействием кислых осадков, т.е. уменьшения их буферной способности. В основе метода лежит определение способности водосбора к нейтрализации сильных кислот. Если способность водосбора к выщелачиванию основных катионов высокая, то закисление может не проявляться, если низкая — то процесс будет развиваться более стремительно. При этом остаточное (лимитирующее) значение кислотонейтрализующей способности вод ANC_{limit} не должно быть ниже уровня, опасного для водных обитателей [24].

Содержание основных катионов в водоеме BC_i , обеспечивающих буферные свойства вод, — результат баланса между их химическим выветриванием BC_w , ионообменными процессами BC_i , атмосферным выпадением BC_{dep} и биологическим поглощением BC_u

$$BC_i = BC_w + BC_i - BC_u + BC_{dep}$$

Природное поступление (в доиндустриальный период) основных катионов в водные системы обеспечивалось преимущественно за счет $BC_w + BC_{dep}$, а BC_i имели относительную стабильность во времени. Значения BC_u в низкоминерализованных и низкопродуктивных водах крайне незначительны. Поэтому CL, определяемые как численное значение природной буферной емкости для конкретных озер, определяются как химическое выветривание катионов с водосбора до значений, обеспечивающих ANC_{limit}

$$CL = ([BC_o^*] - [ANC_{limit}])Q - BC_d^*$$

где BC_o^* — суммарная концентрация катионов (природное содержание) с коррекцией на уstra-

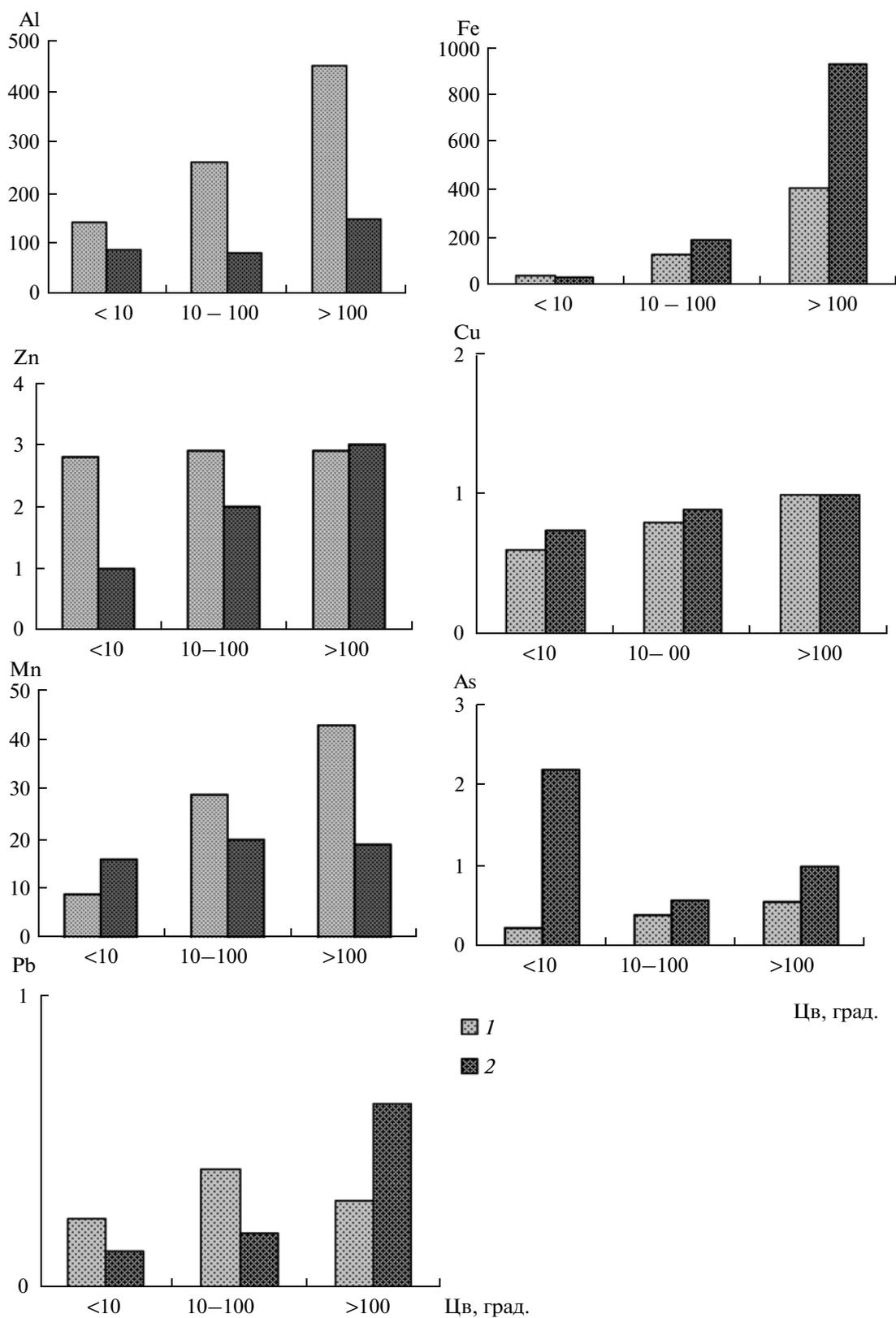


Рис. 4. Содержания металлов, мкг/л, в водах озер в зависимости от Цв и значений pH. 1 – <6, 2 – 6–8.

нение катионов морского происхождения, Q – сток с водосбора, BC_i^* – выпадение катионов.

Дискуссионный вопрос – критическое значение кислотонейтрализующей способности вод ANC_{limit} . Американские [16] и финские [42] исследователи считают, что лимитирующее значение снижения кислотонейтрализующей способности вод ANC_{limit} не должно быть <50 мкг-экв/л. Однако в Норвегии ANC_{limit} принято равным 20 мкг-экв/л. Понятно, что если в расчеты CL для Норвегии, где воды имеют крайне низкую природную буферную емкость, ввести $ANC_{limit} = 50$ мкг-экв/л, то показатели критических нагрузок CL будут слишком низкими для вод практически всей территории этой страны. Поэтому в более поздней работе [24] предложен дифференцированный подход к определению ANC_{limit} , когда его значение – функция объема атмосферного выпадения SO_4^{2-} . В случае, если поступление из атмосферы SO_4^{2-} низкое, то ANC_{limit} может быть близким к нулю и повышаться пропорционально кислотности осадков. Исследования на Кольском Севере, где поступление сульфатов на водосборы оценивается до 2 г S/м², показали, что снижение ANC до <50 мкг-экв/л – критическое для водной фауны [9].

В природных условиях поступление сульфатов пропорционально потоку катионов, поэтому для восстановления их содержания в водах доиндустриального периода рассчитываются зависимости между компонентами химического состава вод в фоновых районах, где влияние техногенных источников поступления сульфатов минимально. Для Норвегии была получена зависимость $[SO_4^*]_o = 15 + 0.16[BC^*]_i$, [25].

Учитывая большую вариабельность содержания сульфатов и основных катионов на исследованной территории, для корректного расчета критических нагрузок авторами были рассчитаны сходные зависимости для различных природно-климатических зон

зоны тундры и северной тайги (Кольский п-ов): $[SO_4^*]_o = 15.3 + 0.02 [BC^*]_i, r = 0.71, p = 0.001$;

зона средней тайги (Карелия): $[SO_4^*]_o = 15.4 + 0.11[BC^*]_i, r = 0.64, p = 0.001$;

зона лесов: $[SO_4^*]_o = 15.2 + 0.05[BC^*]_i, r = 0.68, p = 0.001$.

Природное насыщение катионами вод конкретного водоема в естественном состоянии может быть определено исходя из современного их содержания с учетом изменения BC_i и снижения насыщения вод обменными основаниями ΔBC под воздействием

долговременного поступления сильных техногенных кислот на водосборы

$$BC_o^* = [BC^*]_t - F\Delta([SO_4^*] + [NO_3]) = [BC^*]_t - F([SO_4^*]_t + [NO_3]_t - [SO_4^*]_o + [NO_3]_o),$$

где F – скорость изменения природного насыщения вод катионами под влиянием длительного поступления техногенных кислот. Этот фактор определяется как отношение изменения содержания катионов BC к увеличению поступления сильных кислот ΔAN

$$F = \Delta BC / \Delta AN.$$

Этот фактор может варьировать от близких к нулю значений (для вод с низким содержанием основных катионов) до единицы (для вод с их высоким содержанием).

Приемлемый алгоритм для выражения F предложен в работе [16]

$$F = \sin(\pi) [BC^*t] / 2S,$$

где S – концентрация катионов в озерах, при которой вынос катионов с водосбора пропорционален потоку сульфатов и которая принята, ориентируясь на средние концентрации 400 для зон тундры и тайги, 1100 мкг-экв/л – для лесных.

По методике [25] с учетом полученных коэффициентов для различных условий формирования вод на территории ЕТР были рассчитаны критические нагрузки кислот для природно-климатических зон. Полученные результаты также выражены в мг-экв/(м² год). Как выше упоминалось, значение ANC_{limit} принято в расчетах равным 50 мг-экв/л.

Наименьшая способность противостоять кислотным выпадениям характеризует тундровую зону. Почти 75% исследованных водосборов способны к нейтрализации не более 50 мг-экв/(м² год) техногенных кислот, и ~10% озер имеют отрицательные значения (рис. 5), что свидетельствует об отсутствии буферных свойств. Достаточно высокая уязвимость характеризует водосборы таежной зоны: 5% озер имеют отрицательные значения, ~20% – низкие. По мере продвижения на юг способность водосборов противостоять кислотным выпадениям повышается. Около 15% из обследованных озер в лесной зоне характеризуются значениями CL от 0 до 100 мг-экв/(м² год). В этой зоне распределение значений CL имеет высокую вариабельность, и >60% исследованных водосборов имеют высокий потенциал для нейтрализации кислотных выпадений. Большая часть водосборов в этой зоне способна к нейтрализации >200 мг-экв/(м² год) кислотных выпадений, что свидетельствует об устойчивости их водных систем к кислотным нагрузкам.

Показатель превышения критических нагрузок позволяет определить численные значения допустимых выпадений кислотообразующих веществ на

МОИСЕЕНКО, ГАШКИНА

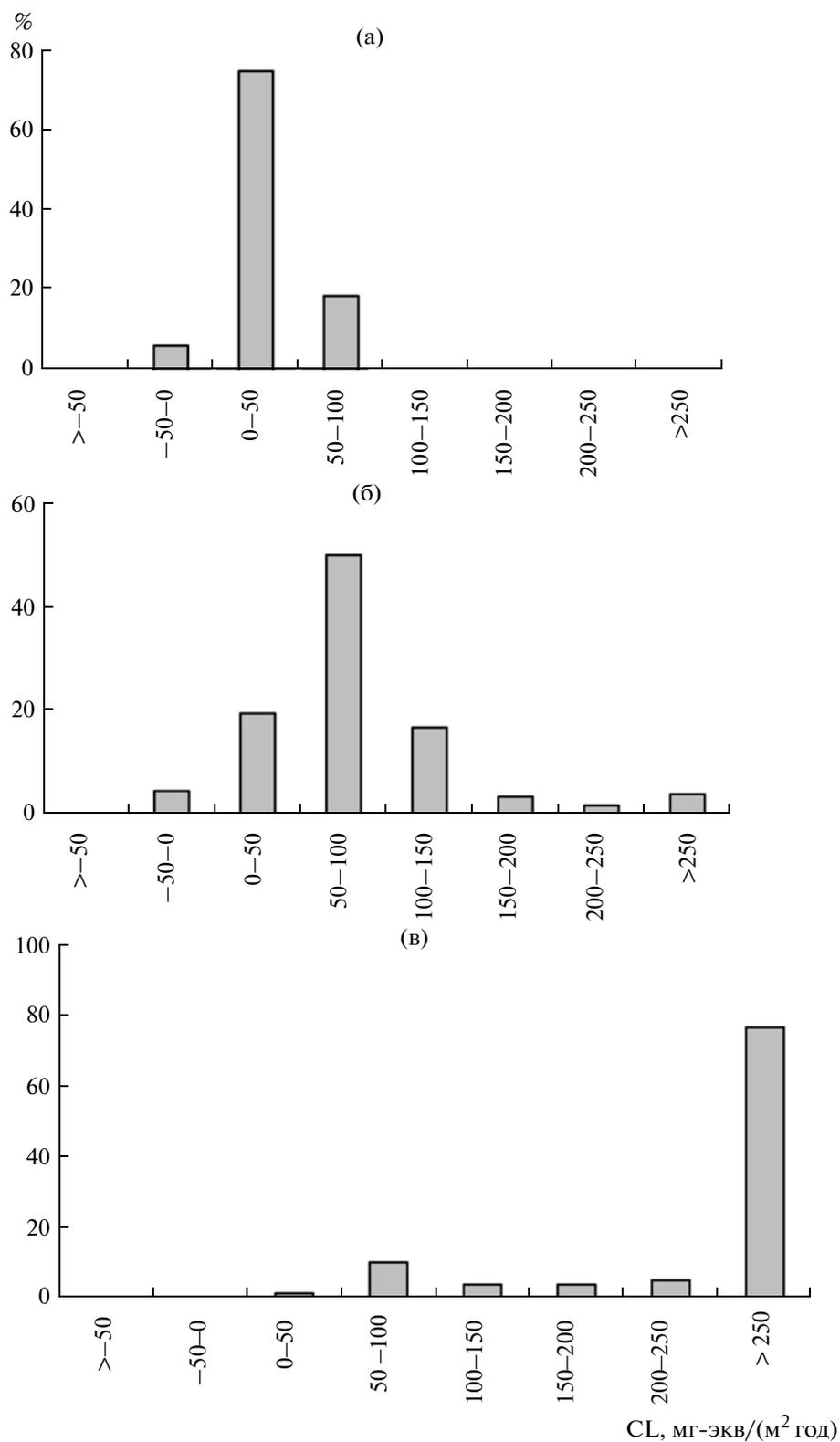


Рис. 5. Распределение озер в природно-климатических зонах по значениям критических нагрузок выпадений кислотообразующих веществ. а – тундра, б – тайга, в – леса.

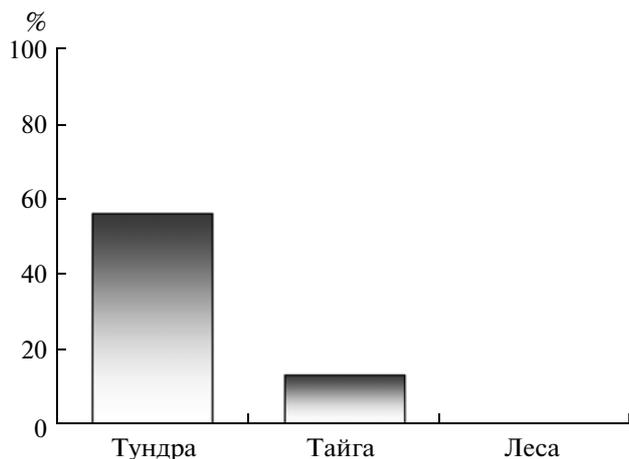


Рис. 6. Количество озер в природно-климатических зонах, для которых превышены критические нагрузки.

конкретные водосборы, выявить наиболее уязвимые из них и обосновать необходимое снижение выбросов соединений S и N в атмосферу.

Превышение критической нагрузки CL_{ex} рассчитывается как разница между объемом выпадения техногенных сульфатов SO_{4dep}^* и значениями критических нагрузок для данного водосбора с учетом BC_{dep}^* в составе пылевой эмиссии

$$CL_{ex} = CL - SO_{4dep}^* - NO_{3dep} + BC_{dep}^*$$

где SO_{4dep}^* — выпадения техногенных сульфатов, NO_{3dep} — нитратов, BC_{dep}^* — катионов.

В настоящее время сложно найти данные по выпадениям техногенной S для каждого водосбора. Для Европы используются данные ЕМЕП в укрупненном масштабе [21]. Апробирование методики для водных систем ЕТР показало, что в тундровой зоне процент озер, которые имеют потенциал к закислению, максимален (~60%) (рис. 6). По мере движения к югу в зоне тайги превышения CL характерны только для 10% озер. В зоне лесов таковые водосборы не обнаружены несмотря на наличие озер с низкими значениями pH.

ВЫВОДЫ

Закисление вод развивается при сочетании двух основных условий: высокой аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы и природной чувствительности территории по геологическим, ландшафтно-географическим и климатическим условиям. Наиболее уязвимы водосборы, сложенные гранито-гнейсовыми формациями, которые приурочены к высоким широтам ЕТР. Выпадения кислот более высокие в южных регионах, где

воды имеют хороший запас буферной емкости, что снижает здесь риск закисления вод.

На основе методически корректных исследований химического состава вод 330 озер, расположенных на ЕТР, доказано, что процессы закисления вод имеют место на всей гумидной территории: в тундрово-таежных зонах доля озер с $pH < 6$ и $Цв < 10$ град. Pt–Со шкалы составила 5.8%, с $Цв < 30$ град. Pt–Со шкалы — 5.8%. При этом доля сильно закисленных озер с $pH < 5$ и $Цв < 30$ град. Pt–Со шкалы была 3.9%. Антропогенная природа закисления этих озер подтверждается нарушением ионной композиции в сторону доминирующего положения сульфатов и низкими значениями показателя кислотонейтрализующей способности вод в этих озерах. В зоне степей закисленных озер не встречено.

Закисление вод — сложный процесс и его механизм определяется сочетанием нескольких факторов, которые могут взаимно усиливать действие друг друга: вытеснения анионов слабых природных кислот сильными техногенными кислотами; опосредованное кислотными осадками увеличение поступления органических кислот с водосбора; преобразование морских аэрозолей в HCl как следствие интенсивного поглощения Na^+ на водосборах, обедненных обменными основаниями. Последние два фактора могут проявиться как вторичные эффекты изменения геохимии водосборов и наземных экосистем под длительным воздействием кислотных выпадений.

Закисление вод приводит к увеличению содержания металлов в воде. Общая закономерность сопряженного с закислением поведения ряда металлов (Al, Zn, Cd, Pb и др.) — увеличение концентраций большей части элементов, которые поступают в озера как с ОВ, так и в ионной форме.

Расчет критических нагрузок показал, что в зонах тундры и тайги существуют озера, воды которых имеют очень низкие и даже отрицательные их значения. Это указывает, что потенциал к нейтрализации кислотных выпадений у этих озер исчерпан и закисление вод прогрессирует. Превышения критических нагрузок характерны почти для 60% водосборов в тундровой зоне, в зоне северной и средней тайги — только для 10%, в зоне лесов таковые водосборы не обнаружены. Приведенные материалы доказывают, что процесс закисления вод развивается на ряде водосборов гумидной территории России, он обусловлен прямыми и вторичными эффектами кислотных выпадений на уязвимые водосборы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
2. *Геологический словарь.* М.: Недра, 1978. Т. 1. 485 с.; Т. 2. 456 с.

3. *Комов В.Т., Лазарева В.И.* Причины и последствия антропогенного закисления поверхностных вод северного региона на примере сравнительно-лимнологической исследования озер дарвиновского заповедника // Структура и функционирование экосистем кислотных озер. СПб.: Наука, 1994. С. 3–30.
4. *Комов В.Т., Лазарева В.И., Степанова И.К.* Антропогенное загрязнение малых озер Севера европейской России // Биология внутренних вод. 1997. № 3. С. 5–17.
5. *Линник П.А.* Сравнительная оценка роли различных факторов в миграции металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования // Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России. Матер. науч.-практ. конф. Ростов-на Дону, 2009. С. 116–119.
6. *Лозовик П.А.* Устойчивость водных объектов к закислению в зависимости от их удельного водосбора на примере озер и рек бассейна р. Шуи (Онежской) // Вод. ресурсы. 2006. Т. 33. № 2. С. 188–194.
7. *Лозовик П.А., Маркканен С.-Л., Морозов А.К и др.* Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомуши в условиях антропогенного воздействия. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2001. 168 с.
8. *Лукина Н.В., Никонов В.В.* Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. Апатиты: Кольск.НЦ РАН, 1996. Ч. 1. 213 с.; Ч. 2. 192 с.
9. *Моисеенко Т.И.* Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 276 с.
10. *Моисеенко Т.И.* Закисление вод и сопряженное поведение элементов химического состава вод // Геохимия. 2005. № 10. С. 1120–1127.
11. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции // Вод. ресурсы. 2007. Т. 34. № 4. С. 454–468.
12. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Кудрявцева Л.П. и др.* Зональные особенности формирования химического состава вод малых озер на территории Европейской части России // Вод. ресурсы. 2006. Т. 33. № 2. С. 163–180.
13. *Черногаева Г.М., Зеленова М.Г., Артемов И.Е.* Влияние загрязненных атмосферных осадков на минерализацию и закисление поверхностных пресных вод // Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России. Матер. науч.-практ. конф. Ростов-на Дону, 2009. С. 240–243.
14. *Aber J.D., Nadelhoffer K.J., Steudler P., Melillo J.M.* Nitrogen saturation in northern forest ecosystems – hypothesis and implications // Bioscience. 1989. V. 39. P. 378–386.
15. *Brakke D.F., Henriksen A., Norton A.S.* The relative importance of acidity sources for humic lakes in Norway // Nature. 1987. V. 329. № 6138. P. 432–434.
16. *Brakke D.F., Landers D.H.* Chemical and Physical Characteristics of Lakes in the Northeastern United States // Environ. Sci. Technol. 1988. V. 22. P. 155–163.
17. Calculation and Mapping of Critical Thresholds in Europe. CCE Status Report 1999. Bilthoven: National Institute of Public Health and the Environment. 1999. Rep.259101009. ISBN 90–6960–083–8.165 p.
18. Canadian acid rain assessment / Ed. Jeffries D.S. Toronto: Minister of Canada Environ. 1997. V. 3. 113 p.
19. *Campbell C.W., Lee D.S.* Atmospheric deposition of sulphur and nitrogen species in United Kingdom // Freshwater Biology. 1996. V. 36. P. 151–167.
20. *Dillon P.J., Molot L.A.* Annual retention of ammonium and nitrate and short-term ionic composition of stream water during snowmelt in lakes and forested catchments in Ontario. Toronto: Queen's Printer for Ontario. 1989. SBN 0–7729–5210–8. 73 p.
21. EMEP/MSC–W 2000 Performance of EMEP Eulerian Acid Deposition Model for 1998 / Ed. Olendrzynski K. Oslo: The Norwegian Meteorological Institute, 2000. EMEP Rep. 3/2000. 34 p.
22. *Galloway J.N.* Acid deposition: perspectives in time and space // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 1. P. 15–24.
23. *Graedel T.E., Benkovitz C.M., Keene W.C. et al.* Global emission inventories of acid-related compounds // Water, Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 1. P. 25–36.
24. *Henriksen A., Porsch M., Hulberg H., Lien L.* Critical Loads of Acidity for Surface Waters – Can the ANC_{limit} Be Considered Variable? // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 4. P. 2419–2424.
25. *Henriksen A., Skjelvåle B.L., Moiseenko T. et al.* Northern European Lake Survey, 1995. Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales // AMBIO. 1998. V. 27. № 2. P. 80–91.
26. *Hettelingh J.P., Posch M., de Smet P.A.M., Downing R.J.* The use of critical loads in emission reduction agreements in Europe // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 4. P. 2381–2388.
27. *Hormung M., Le-Grice S., Brown N., Norris D.* The role of geology and soils in controlling surface water acidity in Wales // Acid Waters in Wales / Eds. Edwards R.W., Gee A.S., Stoner J.S. Dordrecht: Kluwer, 1990. P. 55–66.
28. *Hovind H.* Intercomparison 0115. International Co-operative programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 2001. 81 p.
29. *Jeffrey S.K., Norton S.A., Haines T.A. et al.* Mechanisms of episodic acidification in low-order streams in Maine, USA // Environ. Pollut. 1992. V. 78. P. 37–44.
30. *Johansson K., Bringmark E., Lindevall L., Wilanders A.* Effects of acidification on the concentration metals in running water in Sweden // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 3. P. 779–784.
31. *Karlsson R., Ljungström E.* Nitrogen dioxide and sea salt – a laboratory study // J. of Aerosol Science. 1995. V. 26. P. 39–50.
32. *Kramer J.R., Cronan C.S., DePinto J.V. et al.* Organic acids and acidification of surface waters. N. Y.: Acidic Deposition Committee. Utility Air Regulatory Group, 1989. 41 p.
33. *Kuylenstierna J.C.I., Cambrige H., Cinderby S., Chadwick M.J.* Terrestrial ecosystems sensitivity to acidic deposition in developing countries // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. № 2. P. 2319–2324.

34. *Kuylenstierna J.C.I., Rodhe M., Cinderby S., Hicks K.* Acidification in Developing Countries: Ecosystem Sensitivity and the Critical Load Approach on a Global Scale // *AMBIO*. 2001. V. 30. № 1. P. 20–28.
35. *Lightowers P.J., Cape J.N.* Sources and fate of atmospheric HCl in the UK and western Europe // *Atmospheric Environ.* 1988. V. 22. P. 7–15.
36. *Mannio J.* Responses of headwater lakes to air pollution changes in Finland. Helsinki: Academic dissertation. University of Helsinki, 2001. 226 p.
37. *Moiseenko T.I.* Acidification and Critical Loads in Surface Waters: Kola, Northern Russia // *AMBIO*. 1994. V. 23. № 7. P. 418–424.
38. *Moiseenko T.I.* Critical Load of SO₄ for surface waters in the Kola region of Russia // *Water Air Soil Pollut.* 1996. V. 2. № 2. P. 469–473.
39. *Moiseenko T.I.* The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels // *Science Tot. Environ.* 1999. V. 236. P. 19–39.
40. *Mosello R., Bianchi M., Brizzo M.C.* AQUACON-Med-Bas “Acid Rain Analysis”. Milan: Ispra, 1998. 81 p.
41. *Nelson W.O., Campbell P.G.C.* The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: A literature review // *Environ. Pollut.* 1991. V. 71. P. 91–130.
42. *Nenonen M.* Report on acidification in the arctic countries: Man-made Acidification in a World of Natural Extremes. Rovaniemi: The State of the Arctic Environment., 1991. 117 p.
43. *Reuss J.O., Cosby B.J., Wright R.F.* Chemical processes governing soil and water acidification // *Nature*. 1987. V. 329. № 6138. P. 28–32.
44. *Rodhe H., Landgner J., Gallardo L., Kjellstrom.* Global scale transport of acidifying pollutant // *Water Air Soil Pollut.* 1995. V. 85. № 1. P. 37–50.
45. *Skjelkvåle B.L., Andersen T., Fjeld E. et al.* Heavy Metal Surveys in Nordic Lakes; Concentrations, Geographic Patterns and Relation to Critical Limits // *AMBIO*. 2001. V. 30. № 1. P. 2–10.
46. *Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater (A.P.H.A., A.W.W.A., W.E.F.).* Washington: American Public Health Association, 1992. 438 p.
47. *Stoddard J.L., Traaen T.S., Skjelkvale B.L.* Assessment of nitrogen leaching at JCP-waters sites (Europe and North America) // *Water Air Soil Pollut.* 2001. V. 130. № 3. P. 781–786.
48. *Sullivan T.J.* Aquatic Effect of Acid Deposition. Boca Buton: Levis, 2001. 540 p.
49. *Sutton M.A., Place C.J., Eager M. et al.* Assessment of the magnitude of ammonia emission in the United Kingdom // *Atmospheric Environ.* 1995. V. 29. P. 1393–1412.
50. *Trends in Surface Water Chemistry and Biota: The Important of Confounding Factors /Ed. Skjelkvåle B.-L.* Oslo: NIVA, 2006. 86 p.
51. *Tuovinen J.P., Laurila H., Lattila A. et al.* Impact of Sulphur Dioxid Sources in the Kola Peninsula on Air Quality in Northermost Europe // *Atmospheric Environ.* 1993. V. 27. P. 1379–1395.
52. *Wigington P.J., Davices T.O., Tranter M., Eshleman K.N.* Comparison of episodic acidification in Canada, Europe and the United States // *Environ. Pollut.* 1992. V. 78. P. 29–35.
53. *Wright R.F., Norton S.A., Brakke D.F., Frogner T.* Experimental Verification of Episodic Acidification of Freshwaters by Sea Salts // *Nature*. 1988. V. 334. № 6158. P. 422–424.