

Проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири

Б. С. СМОЛЯКОВ

*Институт неорганической химии СО РАН
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3*

АННОТАЦИЯ

Комплексная проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири обсуждается на основе обобщения экспериментальных данных по ионному составу атмосферных аэрозолей, снеговых выпадений и поверхностных вод, полученных в 1997–1998 гг. Найдено, что совокупность природных факторов (длительность изоляции наземной поверхности снежным покровом, снеговой режим питания озер и рек, малая роль процессов выщелачивания подстилающих пород) способствует их постоянному закислению. С этим связаны повышенная водная миграция Hg, Cu, Pb, Cd (и, возможно, других Me) и повышенная доля их токсичных форм Me^{Z+} . Кислотные выпадения могут иметь прямые и косвенные негативные последствия для здоровья местного населения. Необходимы более детальные междисциплинарные исследования этой проблемы на региональном уровне.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема кислотных выпадений проявилась в ряде регионов мира примерно с 70-х гг. такими негативными последствиями, как закисление поверхностных вод с последующим снижением численности популяций рыб, закисление почв, сокращение продуктивности лесов, коррозия промышленных материалов, разрушение культурных ценностей и ухудшение прозрачности атмосферы. Это стимулировало развитие комплексных исследований в рамках национальных и международных проектов, результаты которых отражены в ряде обзоров и монографий [1–4].

Основными техногенными предшественниками кислотных выпадений являются оксиды серы и азота в газовых выбросах энергетики, транспорта (как наземного, так и воздушного), ряда отраслей промышленности. Локальные выбросы летучих кислот (соляной, плавиковой и др.) или продуктов, трансформирующихся в атмосфере в кислоты (например, муравьи-

ную), вносят дополнительный вклад в повышение естественной кислотности компонент атмосферы. Из катионов, нейтрализующих сумму анионов в ионном составе атмосферных аэрозолей (АА) и осадков (АО), лишь аммоний образуется из газовой фазы, а другие (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) должны поступить с наземной или водной поверхности в составе солей твердых частиц. Таким образом, в ионном балансе АА и АО (в эквивалентах основных ионов):

$$[H^+] = \{[HCO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [Cl^-] + [F^-] + [HCOO^-]\} - \{[NH_4^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]\} \quad (1)$$

избыточное количество H^+ -ионов может быть следствием как избытка газообразных предшественников анионов, так и дефицита катионов терригенного или морского происхождения. Расчетное значение $[H^+]$ для АО при фоновом уровне CO_2 , SO_2 и NH_3 в атмосферном воздухе близко к $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot кг $^{-1}$, что соответствует рН 5,8 [5]. В обширных регионах с проявле-

ниями кислотных выпадений среднегодовые значения рН осадков достигают 4,1–4,3, а в отдельных дождях – до 2,1 [2].

Следует отметить, что пониженные значения рН дождей (4,5 и ниже) регистрируются и в фоновых регионах, удаленных как от техногенных, так и от природных (вулканы) источников газовых выбросов. Расчеты показывают, что такой уровень кислотности может достигаться при отсутствии в чистой атмосфере над океанами аммиака и карбоната кальция (продукта эрозии горных пород и почв) [6].

Таким образом, повышенная кислотность атмосферных выпадений может возникать не только вследствие загрязнения атмосферы, но и как результат дефицита щелочных компонент – газообразного аммиака и литофильных катионов эрозионного происхождения.

Эффекты закисления почв и поверхностных вод (ПВ) в регионах с повышенной кислотностью атмосферных выпадений зависят не только от поступления H^+ -ионов на единицу поверхности, но и от их буферной емкости. Последняя для большинства ПВ определяется карбонатной щелочностью – продуктом выветривания карбонатных пород. Рассматривая закисление ПВ как процесс природного крупномасштабного титрования HCO_3^- кислотами атмосферных осадков, Хенриксен [7] обобщил данные по pH_B и химическому составу вод 719 озер Южной Норвегии и pH_{oc} осадков. Он выделил три группы озер: "бикарбонатные" ($pH_B > 5,3$), "переходные" ($4,7 < pH_B < 5,3$) и сильнозакисленные ($pH_B < 4,7$), каждая из которых соответствовала определенной области номограммы pH_{oc} – концентрация Са в озерной воде. Тем самым выявлена роль геологических условий формирования минерального состава озерных вод и кислотности атмосферных выпадений в эффектах закисления водоемов. В той же работе показано, что численность популяций рыб резко сокращается в переходных озерах, а примерно в 80 % сильнозакисленных озер падает до нуля.

В зонах, характеризующихся низкой буферностью ПВ, кислотные выпадения могут приводить к глубоким нарушениям функционирования не только отдельных фрагментов, но и целостной экосистемы. При этом оказываются нарушенными естественные биогеохимические циклы ряда элементов. В частности,

происходит иммобилизация некоторых металлов (Me), находящихся в минеральных компонентах почв, донных отложений и подстилающих пород. "Вторичное" загрязнение водоемов растворимыми формами Al, Fe, Cd, Cu и ряда других Me, токсичных для гидробионтов, дополняет негативные последствия снижения рН воды.

При оценке токсичности металлов для водных организмов важно не только валовое содержание Me, но и то, какими химическими формами они представлены в воде. К малотоксичным относят формы, связанные с растворенными органическими веществами (РОВ), и прочные комплексы с неорганическими лигандами, к наиболее токсичным – свободные аква-ионы Me^{Z+} [8, 9]. Поскольку при снижении рН долевое распределение разных форм Me меняется, эффекты закисления водоемов могут отразиться на миграции, биодоступности и токсичности металлов, изначально присутствовавших в ненарушенной экосистеме.

Таким образом, проблема кислотных выпадений является комплексной, включающей характеристику источников и процессов формирования компонент атмосферы, ионного состава ПВ, валового содержания и состояния Me в водоемах. Она стала предметом обширных исследований в ряде регионов мира, включая Север европейской части России [10, 11], но, к сожалению, фактически не изучена для севера Сибири.

Цель данной работы, выполнявшейся в рамках блока "Биосферные исследования" Интеграционного проекта СО РАН "Комплексная оценка техногенных воздействий на генофонд и биологическое здоровье человека (на примере тундровых ненцев)", заключается в оценке возможности проявления проблемы кислотных выпадений на территории Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Такая оценка основана на обобщении экспериментальных данных, полученных в 1997–1998 гг.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Отбор проб АА, АО (снежных выпадений) и ПВ осуществляли в лесотундровой зоне, примыкающей к долине р. Пур. Северная граница района находилась вблизи пос. Самбург (прим.

67° с. ш., 78° в. д.), южная – вблизи пос. Харампур (прим. 64° с. ш., 78° в. д.). Расстояние между этими точками превышает 350 км, что дает основание обсуждать региональные факторы проблемы кислотных выпадений на севере Западной Сибири.

Отличительными климатогеографическими особенностями региона, имеющими важное значение для рассматриваемой проблемы, являются длительный период изоляции наземной поверхности снежным покровом (до 8 мес.) и равнинный рельеф местности. Это определяет сезонную неоднородность формирования аэрозолей эрозионного происхождения и, возможно, эмиссии аммиака с наземной поверхности. С теми же особенностями связано наличие большого числа мелководных озер, заполняемых в период половодья снеготалыми водами с низкой минерализацией и малой буферной емкостью по рН. Влияние почвенных и грунтовых вод на состав озерных и речных вод минимально вследствие близкого расположения к поверхности слоя вечной мерзлоты. При обильном развитии мхов и водных макрофитов, с учетом низкой скорости (по температурным условиям) разложения органики в составе поверхностных вод, можно ожидать значимый вклад РОВ.

Суточный отбор проб АА выполняли на фильтры АФА-ХА в четырех сериях непрерывных наблюдений продолжительностью до 30 сут в точках 1 (вблизи пос. Самбург) и 2 (вблизи пос. Тарко-Сале) в разные сезоны года. Фильтры взвешивали до и после экспозиции; по разности масс, нормированной к 1 м^3 пропущенного воздуха, находили общую массу аэрозольных частиц, M . Часть фильтра помещали на 24 ч в контейнер с деионизованной водой, после чего в водной вытяжке определяли рН, удельную электропроводность, концентрацию ионов $[\text{N}]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{F}^- + \text{HCOO}^-]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{S}]$ (метод ионной хроматографии), $[\text{H}]$ и $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ (кондуктометрическое титрование) [12]. Результаты анализа АА также относили к содержанию ионов в 1 м^3 воздуха.

Отбор проб (около 30) снежных выпадений (СВ) производили в конце зимнего сезона 1997–1998 г. в разных точках региона. Ионный состав СВ определяли теми же методами после фильтрования снеготалой воды.

Пробы ПВ (20 образцов) отбирали в зимний и летний периоды в р. Пур (вблизи Самбурга и Тарко-Сале), а также в разных по глубине озерах. Анализ ионного состава отфильтрованных ($0,45 \text{ мкм}$) проб осуществляли теми же методами с той разницей, что отдельно определяли общую Alk и карбонатную $\text{Alk}_{\text{карб}}$ щелочность [13]; их разность относили к гумусовой щелочности $\text{Alk}_{\text{гум}}$. В фильтрате и на фильтрах анализировали валовую концентрацию растворенных и взвешенных форм Hg, Cd, Cu и Pb атомно-абсорбционным методом (Перкин-Элмер, модель 3030) с графитовым атомизатором HGA-600; для анализа Hg использовали тот же спектрометр с ртутной приставкой MHS-20, позволявшей работать в режиме с золотым сорбентом.

Аликвоты фильтратов проб ПВ титровали стандартными растворами Cd(II), Cu(II) и Pb(II) для определения интегральных параметров связывания этих металлов РОВ – условной константы связывания k_{MeL}^* и концентрации связывающих центров $[\text{L}]$ по методу Ружи [14]. Для индикации концентрации несвязанных ионов $[\text{Me}^{2+}]$ применяли соответствующие ионоселективные электроды. Данные по k_{MeL}^* , $[\text{L}]$ и ионному составу поверхностных вод использовали для химико-термодинамического моделирования состояния Cd, Cu и Pb в местных ПВ [15].

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ИОННОГО СОСТАВА АА

Средние концентрации ионов в водорастворимой фракции АА ($\text{нг-экв}/\text{м}^3$ воздуха) и их суммарная массовая концентрация ($\text{мкг}/\text{м}^3$) для точек наблюдений: # 1 – вблизи Самбурга, # 2 – вблизи Тарко-Сале в разные периоды года представлены в табл. 1. Суммарная концентрация ионов в АА мало зависит от сезона и места наблюдений. При этом надо отметить, что в зимний период доля водорастворимой фракции в общей массе аэрозольных частиц достигает 47 %, тогда как летом она падает до 3,7 %. Значительный рост массовой концентрации аэрозоля в период открытой наземной поверхности (не изолированной снежным покровом), видимо, определяется поступлением в атмосферу малорастворимых продуктов ветро-

Т а б л и ц а 1

Средние концентрации ионов и их массовая концентрация в водорастворимой фракции атмосферного аэрозоля в точках 1 и 2

Точка, период	NH_4^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Na^+	K^+	H^+	HCO_3^-	$\text{F}^- + \text{HCOO}^-$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
1, 10–11,97	15,4	9,1	13,9	2,0	8,7	3,0	1,1	5,2	3,6	34,7	3,1
1, 4–5,98	14,1	11,9	12,1	3,6	8,1	6,4	4,3	2,3	1,4	39,9	3,5
1, 7,98	18,0	10,2	7,3	3,9	7,9	3,5	2,5	2,0	0,8	49,0	3,6
1, 9–10,98	5,1	8,3	11,6	1,2	9,6	4,6	3,1	4,3	1,2	25,1	2,3
2, 12,97	14,8	11,8	7,5	3,3	13,3	0	1,1	0,8	4,2	37,2	2,9
2, 5–6,98	16,8	25,5	8,4	2,3	0,1	18,2	1,6	2,5	1,8	30,3	3,8
2, 7–8,98	9,0	24,7	6,0	2,4	0,1	19,7	2,4	2,4	2,0	25,3	3,5
2, 9–10,98	12,6	11,3	12,5	2,1	2,7	10,1	3,5	3,5	2,1	28,8	3,1

вой эрозии. Однако их вынос в атмосферу способствует нейтрализации избыточной кислотности аэрозольных частиц, и доля эквивалентов H^+ в летних АА резко падает для точки 2. В точке 1, расположенной на 250 км севернее точки 2, дефицит нейтрализующих катионов как газофазного, так и эрозионного происхождения проявляется круглогодично.

Основным анионом в составе АА является сульфат. Соотношение эквивалентов $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ во всех случаях ниже 0,5. Этот факт указывает на то, что для эффективной нейтрализации сульфата и других анионов необходимо наличие в составе водорастворимой фракции АА значимого количества литофильных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), которые не имеют летучих форм и должны быть вынесены с наземной поверхности или поступить с "морским" аэрозодем.

Соотношение эквивалентов $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-] \approx 1$ во всех наблюдениях. Из этого можно заключить, что лишь часть ионов натрия поступает в АА из "морского" источника, а другая – из эрозионного. Однако при избыточной кислотности аэрозольных частиц в результате реакции



может происходить их обеднение хлоридами и нитратами за счет летучести HCl и HNO_3 . Поэтому из-за малой величины концентрации хлоридов в составе аэрозоля нельзя считать несущественным вклад «морского» источника формирования АА в исследуемом регионе.

Действие разных источников ионного состава АА выявляется при статистическом (факторном) анализе изменчивости их концентрации в каждой серии наблюдений. Эти данные представлены в табл. 2 в виде комбинаций ионов, концентрации которых взаимно коррелировали ($r = 0,7$) в период наблюдений.

Действие газофазных источников ионов в аэрозольных частицах проявляется взаимной изменчивостью концентраций NH_4^+ и SO_4^{2-} ; если реализуются условия дефицита нейтрализующих катионов, этот ансамбль дополняется H^+ . Такая комбинация проявляется как отдельный фактор (1, апрель–май; 2, сентябрь–октябрь) или с участием менее значимых компонент газофазного происхождения ($\text{F}^- + \text{HCOO}^-$ – для точки 1 в ноябре). Ионы "морского" происхождения (Na^+ и Cl^-) также образуют самостоятельный фактор в отдельных сериях (1, сентябрь–октябрь; 2, май–июнь). Действие эрозионного источника наиболее ярко проявляет себя совместной динамикой $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, H^+ , HCO_3^- в точке 2 в мае–июне (в этой серии три разных источника формирования аэрозоля разделились на самостоятельные факторы). Похожая ситуация повторилась в той же точке в сентябре–октябре, с той разницей, что продуктов эрозионных источников оказалось недостаточно, чтобы нейтрализовать избыточную кислотность продуктов газофазных процессов. В некоторых сериях действие факторов накладывается, что отражается более сложной комбинацией ионов в одном факторе.

Таким образом, формирование ионного состава АА в атмосфере над территорией Пуровского района происходит с участием трех источников: газофазного, эрозионного и “морского”. Стехиометрический состав образующихся аэрозольных частиц (см. табл. 1) указывает на то, что газофазные процессы происходят при дефиците аммиака относительно оксидов серы. Это приводит к избыточной кислотности АА. Эрозионный и “морской” источники поставляют вещества, в достаточной мере нейтрализующие эту кислотность лишь в летний период. Однако в северной части района действие этих источников выражено слабее, что приводит к постоянному закислению АА как в зимний, так и в летний периоды.

Следует отметить, что во временной динамике концентраций сульфатов и нитратов в АА выделяются периоды их снижения при установлении безветренной погоды [16]. Из этого можно заключить, что в районе наблюдений проявляется эффект дальнего атмосферного переноса кислотообразующих компонент, усугубляющий действие местных природных и техногенных источников.

ИОННЫЙ СОСТАВ СНЕЖНЫХ ВЫПАДЕНИЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Природные факторы формирования атмосферных аэрозолей на севере Западной Сибири находят отражение и для снежных выпадений.

По данным для 32 проб средний запас СВ составил $124 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2}$. С учетом доминирующей роли снегового питания для местных водоемов, можно ожидать, что ионный состав ПВ в определенной степени обусловлен составом СВ. Это подтверждает сравнение данных для СВ и ПВ в табл. 3, где приведены средние значения рН, концентрации ионов (мкг-экв/л) и их суммарной массовой концентрации (мг/л).

При незначительной суммарной минерализации снежные выпадения имеют повышенную кислотность. Относительно АА в составе катионов СВ снизилась доля аммония и выросла – литофильных катионов. В составе анионов сульфат не играет доминирующей роли за счет существенного повышения вклада хлорида и нитрата, что указывает на повышение роли абсорбции в снеге летучих HCl и HNO_3 , образующихся в атмосфере по реакциям (2) и (3). В отличие от АА (см. табл. 1), в СВ соотношения $[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{NH}_4^+ + \text{K}^+]/[\text{NO}_3^-]$ близки к 1, т. е. ионный состав аэрозолей и снежных осадков существенно отличается. Однако общим для АА и СВ является суммарный дефицит катионов, что и определяет их повышенную кислотность.

Ионный состав поверхностных вод, как свидетельствуют данные табл. 3, отличается от состава снеготалых вод. Стехиометрические отношения ионов, как и данные корреляционного

Т а б л и ц а 2
Данные факторного анализа изменчивости концентрации ионов в АА

Точка, период	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3
1, 11,97	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{F}^- + \text{HCOO}^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	K^+
1, 4–5,98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{F}^-$
1, 7,98	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+$	$\text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^- + \text{HCOO}^-$	
1, 9–10,98	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	Na^+, Cl^-	NH_4^+
2, 12,97	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$	$\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$	H^+, Cl^-
2, 5–6,98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	Na^+, Cl^-
2, 7–8,98	$\text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$	Cl^-, F^-
2, 9–10,98	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$

анализа, приведенные в табл. 4, указывают на причину этого отличия. Повышение роли $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$ и тесная корреляция в ПВ между ними, не проявляющаяся для СВ, обусловлены процессами выщелачивания карбонатных солей. Другим процессом формирования состава ПВ, как видно из отсутствия корреляции между $\text{Alk}_{\text{гум}}$ и приведенными выше ионами, является образование гумусовых веществ. Доля гумусовой щелочности достигает в отдельных водоемах 55 % суммы эквивалентов анионов.

Однако эффективность этих процессов трансформации состава снеготалых вод в водоемах относительно невелика: величина для ПВ в летний период после заполнения водоемов снеготалыми водами всего в 3 раза выше, а рН ненамного выше, чем для снега. В зимний период величина растет; в определенной степени это связано с опресняющим действием льдообразования (при малой глубине водоема). Тем не менее минерализация воды остается низкой (в среднем 40 мг/л), причем концентрация таких ионов, как фторид, хлорид и сульфат, остается на уровне их содержания в СВ. Таким образом, поверхностные воды региона и летом, и зимой имеют крайне низкую минерализацию с преобладанием анионов карбонатной и гумусовой щелочности. Следует отметить, что основную часть времени года, при изоляции контакта с атмосферой ледяным покровом, в водоемах существенно увеличивается концентрация аммония, что свидетельствует о развитии неблагоприятных анаэробных условий. Хотя зимой значение рН несколько выше, чем в летний период, оно остается крайне низким для нормального функционирования водных сообществ.

Важно отметить, что минимальные значения рН в отдельных водоемах (до 4,5), как

правило, коррелировали с минимальной минерализацией (до 3,5 мг/л). Это явно указывает на то, что эффект резкого закисления водоемов может проявляться не как результат их локального техногенного загрязнения, а как факт действия кислотных выпадений.

ФОРМЫ МЕТАЛЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Как указывалось выше, закисление водоемов может приводить к эффекту "вторичного" загрязнения металлами за счет их иммобилизации из донных отложений и подстилающих пород. Кроме повышенной водной миграции Me , этот эффект усугубляется ростом доли наиболее токсичных форм.

Эти негативные последствия изучены для водоемов Кольского полуострова [10, 11], эпизодическое закисление которых в период снеготаяния ("весенний кислотный шок") выражается кратковременным падением рН до 4,7–5,7 в ручьях разных ландшафтных зон [10]. В этот период в воде всех типов ручьев отмечен рост концентрации Me в ряду $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Sr}$ и увеличение доли ионных форм в ряду $\text{Sr} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Al} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Fe}$ [11].

Для региона наших исследований, как показано выше, эффект закисления поверхностных вод имеет не кратковременный, а постоянный, круглогодичный характер. Поэтому можно ожидать, что уровень содержания Me в ПВ будет повышенным и в зимний, и в летний периоды. Как видно из аналитических данных по концентрации Hg , Cd , Cu и Pb для некоторых типичных водоемов, приведенных в табл. 5, это ожидание оправдывается. Для сравнения здесь же приведены нормативы ПДК для питьевой воды и водоемов рыбохозяйственного назначе-

Т а б л и ц а 3

Ионный состав снежных выпадений и поверхностных вод в районе наблюдений

	рН	NH_4^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	Na^+	K^+	H^+	$\text{Alk}_{\text{гум}}$	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
СВ	4,6	4,73	8,3	25	19	8	43	–	18	3	15	14	25
ПВ, лето	15	5,44	2	127	57	7	4	46	135	5	10	5	10
ПВ, зима	40	6,16	77	539	102	42	0,7	228	437	2	19	1,6	14

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты парных корреляций для ионов в СВ и ПВ

		Снежные выпадения (N = 29)								
		pH	Ca + Mg	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	1									
pH	0,54	1								
Ca + Mg	0,37	0,02	1							
Na ⁺	0,77	0,57	0,04	1						
K ⁺	0,67	0,69	-0,21	0,82	1					
HCO ₃ ⁻	0,60	0,84	0,14	0,64	0,76	1				
Cl ⁻	-0,10	0,38	-0,07	0,77	0,63	0,39	1			
NO ₃ ⁻	0,22	0,12	-0,36	0,13	0,18	-0,02	0,23	1		
SO ₄ ²⁻	0,27	-0,44	0,50	-0,04	-0,26	-0,48	0,03	-0,08	1	
		Поверхностные воды (N = 18)								
		pH	Ca + Mg	Na ⁺	K ⁺	Alk _{гум}	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	1									
pH	0,59	1								
Ca + Mg	0,96	0,57	1							
Na ⁺	0,85	0,57	0,90	1						
K ⁺	0,88	0,46	0,92	0,80	1					
Alk _{гум}	0,73	0,59	0,79	0,68	0,84	1				
HCO ₃ ⁻	0,95	0,58	0,98	0,92	0,86	0,69	1			
Cl ⁻	-0,20	-0,20	-0,12	0,07	-0,08	-0,02	-0,15	1		
NO ₃ ⁻	-0,03	0,23	-0,02	0,00	-0,08	-0,13	-0,02	0,15	1	
SO ₄ ²⁻	0,03	0,10	0,03	0,10	0,13	0,05	-0,01	0,56	0,49	1

ния, а также данные по содержанию этих металлов в средней Оби [17].

По данным, приведенным в табл. 5, в большинстве обследованных водоемов концентрация Hg, Cd, Cu и Pb не превышает нормативов ПДК для питьевой воды (за исключением некоторых водоемов по ртути). В то же время содержание Hg и Cu практически во всех водоемах выше нормативов ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Это означает, что для местного населения потребление рыбы может оказаться опасным источником поступления данных металлов в организм.

В сравнении с участком р. Обь, находящимся в зоне более интенсивной хозяйственной деятельности, концентрация Hg, Cd, Cu и Pb в водоемах Пуровского района выше. Можно полагать, что повышенная водная миграция Me в поверхностных водах на севере Западной Си-

бири обусловлена их постоянным закислением. Для более детального анализа, в каких реальных формах находятся металлы в местных водоемах, было проведено химико-термодинамическое моделирование состояния Cd, Cu и Pb с учетом процессов комплексообразования с неорганическими лигандами и связывания с растворенными органическими веществами (РОВ) [15]. Было найдено, что основными факторами, определяющими долевое распределение различных форм этих металлов в исследованных водоемах, являются pH и интегральная концентрация L связывающих центров РОВ. Это понятно, если учесть крайне низкую концентрацию таких лигандов, как Cl⁻ и SO₄²⁻, в ультрапресных водах региона (см. табл. 3). Роль других неорганических лигандов – OH⁻, HCO₃⁻ и CO₃²⁻ – существенно снижается при уменьшении pH.

Т а б л и ц а 5
**Типичные данные аналитического определения Hg, Cd, Cu и Pb
 в водоемах Пуровского района, мкг/л**

№ пробы, место и время отбора	pH	Hg	Cd	Cu	Pb
1, озеро в 5 км ЮВ Тарко-Сале, зима	6,00	0,58	0,18	10,6	3,9
2, озеро вблизи Тарко-Сале (дачи), зима	6,02	0,35	0,57	23,8	5,4
3, оз. Окуневое, 10 км от Тарко-Сале, зима	6,60	0,45	0,15	8,0	2,4
3, там же, лето	5,95	0,35	0,03	3,5	3,2
4, озеро на зап. окраине пос. Самбург, лето	6,29	0,24	0,07	5,0	5,6
5, озеро, 15 км от пос. Ханымей, лето	5,60	0,10	0,73	1,8	13,3
6, озеро (глубокое), 9 км от Самбурга, зима	5,76	0,47	0,08	3,8	2,1
7, р. Пур (Самбург), зима	6,62	1,56	0,10	9,2	2,1
7, там же, лето	7,08	0,16	0,04	3,7	2,8
8, озеро, 18 км от ст. Пурнэ	4,80	0,12	0,06	3,7	2,8
ПДК для питьевой воды		0,5	1	1000	20
ПДК для рыбохозяйственных водоемов		0,01	5	1	100
Средняя Обь [17]	7,6	0,02	0,24	2,3	0,8

В качестве иллюстрации в табл. 6 приведены данные [15] химико-термодинамического моделирования состояния меди, свинца и кадмия для пробы воды № 1 (см. табл. 5) при pH, равном 5, 6 и 7, в сравнении с данными для Новосибирского водохранилища (выделены курсивом), где среднегодовое значение pH близко к 8. Долевое распределение форм Cu, Pb и Cd в пробе № 1 и в других водоемах региона мало отличается, что дает основание на приведенном примере выявить общие закономерности.

В исследованных водоемах наиболее значимыми формами всех металлов оказываются аква-ионы Me^{2+} и связанные с РОВ, MeL . При этом доля первых увеличивается, а вторых – уменьшается с ростом кислотности воды; для кадмия доминирует ионная форма, а для свинца – PbL . Для меди, в зависимости от pH, преобладает та или другая форма, притом, что с повышением pH вклад гидроксо- и карбонатных форм становится более заметным, чем для свинца и кадмия. Существенно иным оказывается распределение форм Cu, Pb и Cd в водах Новосибирского водохранилища – типичном пресном водоеме. Здесь для меди и свинца доминирующими формами являются гидроксо- и карбонатные комплексы соответственно, а вклад аква-ионов составляет около 1 %. Для кадмия вклад этих форм незначительный, основная часть представлена формами Cd^{2+} и CdL .

Таким образом, распределение форм Me в реальных ПВ зависит как от природы металла, так и от химического состава природной воды. В частности, повышение доли токсичных форм Me^{2+} в водоемах Кольского полуострова связывают не только с эффектом их закисления, но и с низким содержанием РОВ [11]. Дефицит лигандов РОВ, по мнению авторов, приводит к конкурентному связыванию с ними металлов, в соответствии с k_{MeL}^* и концентрацией растворенных форм Me. По способности к связыванию с РОВ поверхностных вод Кольского Севера металлы располагаются в ряд: $Fe > Cu > Al > Ni > Mn = Sr$. Следовательно, при наличии в воде Fe и дефиците РОВ должна увеличиваться доля токсичных ионных форм Cu, Al и других Me.

Результаты химико-термодинамического моделирования, приведенные в табл. 6, имеют принципиальное значение для характеристики вторичных эффектов закисления водоемов Пуровского района. Соотношение разных форм меди, свинца и кадмия, как видно из табл. 6, сильно зависит от pH, причем при снижении pH растет доля токсичных аква-ионов. Можно полагать, что такая ситуация реализуется и в отношении других растворенных металлов.

Т а б л и ц а 6
Долевое распределение (%) основных форм меди,
свинца и кадмия в озерной воде при разных рН

	Медь				Свинец				Кадмий			
	5,0	6,0	7,0	8,0	5,0	6,0	7,0	8,0	5,0	6,0	7,0	8,0
рН	5,0	6,0	7,0	8,0	5,0	6,0	7,0	8,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Mg ²⁺	33,9	14,2	4,7	0,9	38,5	16,7	5,6	1,4	81,3	58,4	31,3	52,3
NeOH ⁺	0	0,2	0,7	1,3	0	0,2	0,6	1,5	0	0	0,3	4,8
Me(OH) ₂ ⁰	0	0	1,4	26,0	0	0	0	0,7	0	0	0,1	0,01
MeCO ₃ ⁰	0	0,4	3,8	29,0	0	0,9	7,7	79,8	0	0	0	7,0
MeL	66,1	85,2	89,4	42,8	61,5	82,2	86,1	16,5	18,7	41,5	68,3	36,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное изучение ионного состава АА, СВ и ПВ, выполненное на территории Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа, свидетельствует о явном проявлении эффекта кислотных выпадений. Этому способствуют такие природные факторы, как длительность зимнего периода изоляции снежным покровом наземных источников формирования компонент атмосферы, снеговой режим питания местных водоемов, малая роль процессов взаимодействия снеготалых вод с породами на водосборной территории и в самих водоемах. Видимо, эти факторы имеют региональный масштаб для обширной территории севера Западной Сибири.

Региональные природные факторы закисления компонент атмосферы и поверхностных вод могут дополняться местными техногенными источниками загрязнений, в том числе нефтегазовыми факелами [18]. В настоящее время их воздействие имеет локальный характер. Однако следует учитывать, что местные ПВ имеют малую буферную емкость, и эффективность воздействия загрязняющих веществ кислотного характера будет максимальной.

Одним из негативных последствий закисления ПВ является повышение водной миграции тяжелых металлов и доли их наиболее токсичных форм. Оценка этих последствий для здоровья населения не должна ограничиваться аспектами качества питьевой воды и уровня содержания Me в продуктах питания местных жителей. Существенно, что при закислении водоемов происходит изменение их экологического состояния. Известно, что при снижении рН воды от оптимального уровня (6,8–8,5) в

водной экосистеме развиваются признаки экологического и метаболического регресса [19]; при рН < 6,0 уменьшается видовое разнообразие, нарушаются пищевые цепи [20]. Развитие этих процессов способно привести к утрате рыбных ресурсов, что, по оценке местных жителей, уже проявилось для многих водоемов. Учитывая роль рыбы в традиционном рационе питания местного населения, эти побочные последствия закисления ПВ также следует принимать во внимание.

Основной результат данной работы, ограниченной по срокам и объектам натурных наблюдений, заключается в установлении факта и выявлении причины кислотных выпадений на севере Западной Сибири. Комплексный характер самой проблемы кислотных выпадений требует более детального исследования. В частности, необходим ретроспективный анализ содержания металлов в донных отложениях, популяций водных организмов, чтобы оценить динамику изменения рН поверхностных вод. Видимо, назрела необходимость организации природного полигона для мониторинга состояния природной среды в этом регионе. Одновременно следовало бы изучить эффективность приемов и технологий подщелачивания озерных вод, которые используются в ряде стран для устранения негативных последствий кислотных выпадений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acidic Precipitations. Formation and Impact on Terrestrial Ecosystems. Ed. by C.J.Brandt. VDI-Kommission, Dusseldorf, 1987.
2. Ю. А. Израэль, Н. М. Назаров, А. Я. Прессман и др., Кислотные дожди, Л., Гидрометеиздат, 1989.

3. Кислотные выпадения. Долговременные тенденции: Пер. с англ. Под ред. Ф. Я.Ровинского, В. И.Егорова, Л., Гидрометеониздат, 1990.
4. Г. Е. Зайков, С. А. Маслов, В. Л. Рубайло, Кислотные дожди и окружающая среда, М., Химия, 1991.
5. П. Бримблкумб, Состав и химия атмосферы, М., Мир, 1988.
6. R. J. Charlson, H. Rodhe, *Nature*, 1982, **295**: 5851, 683.
7. A. Henriksen, Acidification of Fresh Waters – a Large Scale Titration. In.: Proc. Intern. Conf. Impact Acid Precip. SNSF Project, Norway, 1980, 68–74.
8. Дж. В. Мур, С. Рамамурти, Тяжелые металлы в природных водах, М., Мир, 1987.
9. F. M. M. Morel, Principles of Aquatic Chemistry, New York, Wiley Interscience, 1983.
10. Т. И. Моисеенко, *Водные ресурсы*, 1998, **25**: 1, 16.
11. Т. И. Моисеенко, В. А. Даувальтер, И. В. Родюшкин, Там же, 1998, **25**: 2, 231.
12. Б. С. Смоляков, Л. А. Павлюк, К. П. Куценогий и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1997, 5, 193.
13. О. А. Алекин, А. Д. Семенов, Б. А. Скопинцев, Руководство по химическому анализу вод суши, Л., Гидрометеониздат, 1973.
14. L. Ruzie, *Anal. Chem. Acta.*, 1982, 140, 99.
15. Б. С. Смоляков, В. И. Белеванцев, А. П. Рыжих и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1999, **7**: 5, 575–584.
16. В. Ф. Рапута, Б. С. Смоляков, К. П. Куценогий и др., *Сиб. экол. журн.* (наст. выпуск).
17. С. С. Шварцев, О. Г. Савичев, *Водные ресурсы*, 1997, **24**: 762.
18. В. Ф. Рапута, Б. С. Смоляков, К. П. Куценогий, *Сиб. экол. журн.*, (наст. выпуск).
19. Е. Д. Иголкина в кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем, т. XV, СПб, Гидрометеониздат, 1993, 108–121.
20. М. С. Галина, Там же, 88–95.

The Problem of Acid Fall-outs in the North of West Siberia

B. S. SMOLYAKOV

The comprehensive problem of acid fall-outs in the north of West Siberia is discussed on the basis of summarizing experimental data on ionic composition of atmospheric aerosols, snow fall-outs and surface waters obtained in 1997–1998. It has been found that the sum of natural factors (length of time of insulation of the ground surface by the snow cover, snow regime of feeding of lakes and rivers, the small role of leaching of bedding rocks) contributes to their continuous acidification. This promotes the water migration of Hg, Cu, Cd, Pb (and, possibly of other metals) and increases the proportion of their toxic Me^{z+} forms. Acid fallouts may entail direct and indirect negative consequences for population health. More detailed interdisciplinary studies of this problem at the regional level are necessary.