

Н.Д. ДАВЫДОВАИнститут географии им. В.Б. Сочавы СО РАН,
664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1, Россия, davydova@irigs.irk.ru**ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД
В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Проведен анализ миграционно-аккумулятивной способности загрязнителей и выявлена их роль в формировании химического состава водной среды на примере Южно-Минусинской котловины, подверженной атмосферному загрязнению при производстве алюминия. Получена информация о химическом составе воды атмосферных осадков, рек, озер и глубинных вод фоновой территории, которые использованы в качестве эталона сравнения с аналогами зоны атмосферного загрязнения, где установлено содержание основных загрязнителей (F^- , Na^+ , Al^{3+} , Ni^{2+}). В качестве приоритетного элемента-загрязнителя как преобладающего по массе поступления и токсичности выделен фторид-ион. Площадь земель, загрязненных этим элементом, достигает 250 км². Установлено, что наибольшему воздействию подверглась водная составляющая начального звена гидросферы в последовательности: атмосферные осадки → почвенные растворы → воды поверхностного стока → грунтовые воды. Выявлено, что состав снеговой воды сменился с хлоридно-гидрокарбонатного натриево-кальциевого на сульфатно-фторидный натриево-алюмо-натриевый, а дождевой — с хлоридно-гидрокарбонатного кальциево-натриевого на гидрокарбонатно-фторидный кальциево-алюмо-натриевый. Почвенные растворы в своем составе содержат больше ионов HCO_3^- и Ca^{2+} и классифицируются как сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые с участием F^- , Na^+ , Mg^{2+} . Определено, что грунтовые воды 1-го уровня (до 10 м) по составу практически не изменены, но вблизи заводов в них повышено содержание фтора. Глубинные воды питьевого водоснабжения гидрокарбонатные магниевые-кальциевые, характеризуются стабильно низким содержанием фтора. Очень малое количество этого элемента фиксируется в Енисее в 5 км к югу от источника эмиссий. Повышенное количество фтора и алюминия в озерах обусловлено главным образом природными факторами.

Ключевые слова: заводы по производству алюминия, загрязнение, атмосферные осадки (дождь, снег), почвенные растворы, реки, подземные воды.

N.D. DAVYDOVAV.B. Sochava Institute of Geography, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
664033, Irkutsk, ul. Ulan-Batorskaya, 1, Russia, davydova@irigs.irk.ru**TRANSFORMATION OF WATER CHEMICAL COMPOSITION
IN THE ZONE OF INFLUENCE OF ALUMINUM PRODUCTION**

An analysis is made of the migration and accumulative ability of pollutants to identify their role in formation of the chemical composition of the water environment using, as an example, the Southern-Minusinsk Depression affected by atmospheric pollution from aluminum production. Information is obtained on the chemical composition of water in atmospheric precipitation, rivers, lakes and deep waters of the background territory which are used as a standard of comparison with the analogs from the zone of atmospheric pollution where the content levels of the main pollutants (F^- , Na^+ , Al^{3+} , and Ni^{2+}) were determined. The fluoride ion was identified as the priority pollutant element, with its weight and toxicity predominating. The area of lands polluted by this element is about 250 km². It is established that the water component of the initial segment of the hydrosphere in the atmospheric precipitation → soil solutions → waters of the surface runoff → groundwater sequence underwent the largest effect. It is found that the composition of snow water changed from chloride-hydrocarbonate sodium-calcium to sulfate-fluoride sodium aluminum. The composition of rain water changed from chloride-hydrocarbonate calcium-sodium to hydrocarbonate-fluoride calcium-aluminum-sodium. Soil solutions contain in their composition a larger number of HCO_3^- and Ca^{2+} ions and are categorized as sulfate-hydrocarbonate calcic with the involvement of F^- , Na^+ and Mg^{2+} . It is determined that groundwater of the 1st level (as deep as 10 m) remains almost unchanged in its structure but in the vicinity of the plants they contain an increased amount of fluorine. Deep hydrocarbonate magnesium-calcium water used for drinking water supply is characterized by a persistently low fluorine content level. A very small quantity of this element remains in the Yenisei which is in 5 km to the south from the emission source. The increased amount of fluorine and aluminum in lakes is caused mainly by natural factors.

Keywords: aluminum smelters, pollution, atmospheric precipitation (rain, snow), soil solutions, rivers, groundwater.

ВВЕДЕНИЕ

Природные воды представляют собой один из жизненно необходимых ресурсов. Их химический состав в значительной мере зависит от чистоты атмосферы, так как они формируются из атмосферных осадков, которые по пути следования к водным объектам обогащаются различными солями, в том числе антропогенного происхождения. Со временем в дождевой и снеговой воде (индикаторе атмосферного загрязнения) многих стран и регионов повышается содержание как отдельных ингредиентов (в том числе тяжелых металлов), так и общего количества растворимых веществ [1–6]. Строительство заводов по производству алюминия на территории Южно-Минусинской котловины (Хакасия) сопряжено с угрозой негативного влияния загрязнения атмосферы на водные объекты. Для выявления произошедших изменений в химическом составе вод исследуемой территории собрана информация, как о первоначальном химическом составе вод (фона), так и о водных объектах, находящихся в зоне загрязнения. Полученные данные оценивали методом сравнения.

Цель данного исследования — установить отличия химического состава водных объектов зоны загрязнения от состава вод природного фона и выявить миграционно-аккумулятивную способность поллютантов в системе атмосферные осадки — подземные воды.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб воды разных объектов: атмосферных осадков (дождь, снег), поверхностного и внутрипочвенного стока, рек, озер, грунтовых и глубинных вод проводился в период 2006–2016 гг. в соответствии с [7]. Исследования велись как в зоне воздействия пылегазовых эмиссий Саяногорского (САЗ) и Хакасского (ХАЗ) алюминиевых заводов, так и в условиях фона [8]. Исследованы 15 рек и 8 озер.

Пробы поверхностных и глубинных вод (всего 136 образцов) отбирались в межень в нескольких повторностях для каждого объекта в зависимости от коэффициента вариации и смешивались. Пробы снега (150) с целью выделения зоны загрязнения отбирались по радиально-лучевой системе от источника эмиссий на всю глубину снежного пласта в 3–5-кратной повторности пластиковым цилиндром в полиэтиленовые пакеты. Частота отбора проб уменьшалась по мере удаления от заводов, которое составляло 20–30 км. При этом учитывались ландшафтные особенности территории: рельеф местности, степень залесенности, нарушение травяного и почвенного покровов в результате сельскохозяйственного использования, направление преобладающих воздушных потоков массопереноса от источников эмиссий. После выявления ореола загрязнения по снежному покрову [4] выбирались ключевые участки, представляющие собой каскадные ландшафтно-геохимические системы в зоне загрязнения и за ее пределами, на которых проводили более детальные ежегодные исследования. Дождевую воду собирали на полиэтиленовую пленку, которую раскладывали и закрепляли непосредственно перед выпадением осадков на экспериментальных площадках на разном удалении от источника эмиссий. После дождя отобранные пробы (46) помещались в посуду из инертного материала под пробку. Для сбора вод поверхностного стока на склонах, обращенных к заводам, устраивались стоковые площадки ($S = 3 \times 2$ м). В качестве лизиметров использовались сосуды из инертного материала (диаметр 22 см, высота 15 и 50 см), в которые помещали почвенные монолиты, затем для герметизации по периметру их заливали парафином. Сосуды устанавливались в ниши траншеи, которые засыпались почвой и утрамбовывались. Шланги из нижней части лизиметров выводились в отсек с крышкой, где находились водоприемники.

Все образцы воды охлаждались и в сумках-холодильниках доставлялись в лабораторию для анализа, где их очищали от возможного присутствия взвесей методом центрифугирования.

Количественный химический анализ проб выполнялся в сертифицированном химико-аналитическом центре Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН с использованием приборной базы Байкальского центра коллективного пользования и стандартных методик. Пробы анализировались на анионно-катионный состав [9] и содержание 20 химических элементов с применением следующих спектрометров: атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой Optima 2000 DV [10] и атомно-абсорбционного с прямой электротермической атомизацией проб Analyst 400 фирмы Perkin Elmer [11]. Содержание фтора определялось методом прямой потенциометрии на иономере «Эксперт-001» с помощью фторселективного электрода ЭЛИС 131F [12]. Статистическая обработка результатов количественного химического анализа проводилась при доверительной вероятности интервала значений признака 0,95 и вероятности ошибки 0,05 (5 %) [13] с применением пакета программы Microsoft Office Excel.

Для оценки изменения уровней содержания отдельных элементов в воде зоны загрязнения использовались коэффициенты концентрации ($K_c = C_a/C_\phi$) и рассеяния ($K_r = C_\phi/C_a$), где C_a и C_ϕ — концентрации элемента в объектах зоны загрязнения и фона соответственно. Расчет химического состава вод проведен согласно формуле Курлова [14].

Степень экологической опасности объектов водной среды оценивалась относительно гигиенических нормативов — предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного, хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дождевая вода. В условиях степей юга Минусинской котловины дождевая вода фона мало минерализована — в среднем 15 мг/дм³ (табл. 1) — и по данному показателю близка к осадкам центральных районов европейской части России (16,9 мг/дм³). Их химический состав различается тем, что если в дождевой воде европейской части территории России преобладают ионы SO_4^{2-} и Ca^{2+} (состав сульфатно-кальциевый), то на исследуемой территории среди анионов преобладают HCO_3^- , Cl^- , а среди катионов — Na^+ , Ca^{2+} (состав хлоридно-гидрокарбонатный, кальциево-натриевый). Указанные различия объясняются субаридным климатом степей, где распространены карбонатные и засоленные почвы, подверженные дефляции. Присутствие растворимых солей в атмосферном воздухе котловины отражается и на реакции дождевой воды, которая близка к нейтральной. Содержания фтора и алюминия низкие (см. табл. 1).

Дождевая вода в условиях загрязнения по составу существенно отличается от таковой на фоновой территории. В зависимости от направления ветра ее реакция вблизи заводов изменяется в диапазоне pH 4,04–6,68 и почти в 7 раз более кислая по сравнению с дождевой водой фона, что указывает на присутствие в атмосферном воздухе этой территории газообразных веществ, таких как CO_2 , HF, SO_2 , NO_x . В ней содержится также в два раза больше растворимых солей (см. табл. 1). Наиболее сильные отличия (в десятки раз) отмечены в отношении содержаний F^- и Al^{3+} , что следует из приведенного ряда анализируемых показателей (в нижнем индексе K_c): $F_{89,3}^-$, $Al_{39,3}^{3+}$, $Mg_{2,3}^{2+}$, $Ca_{2,1}^{2+}$, $Na_{2,0}^+$, $SO_{4,1,5}^{2-}$, $HCO_{3,1,5}^-$. Соответственно изменился и химический состав дождевых вод, который классифицирован по [17]: с хлоридно-гидрокарбонатного кальциево-натриевого (рис. 1, а, б) на гидрокарбонатно-фторидный кальциево-алюмо-натриевый (см. рис. 1, в, г). С удалением от источника эмиссий минерализация воды закономерно уменьшается, но доля участия элементов-загрязнителей остается достаточно высокой на расстоянии до 7–10 км.

Снеговая вода. Для различных оценок техногенного химического загрязнения территории использовался преимущественно снежный покров. По сравнению с ним химический состав дождевой воды очень динамичен как во времени, так и в пространстве, что зависит от периодичности и интенсивности выпадения дождей и быстрой смены направления ветра во время осадков по отношению расположения точек отбора проб к источнику эмиссий.

Таблица 1

Анионно-катионный состав дождевой воды на разном удалении от предприятий по производству алюминия ОАО «РУСАЛ Саяногорск», мг/дм³

n	pH	Анионы				Катионы					Минерализация, мг/дм ³
		HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}	
		0,5 км к юго-востоку									
5	5,68	10,00	2,19	2,35	5,36	3,06	0,55	0,46	3,96	1,57	29,5
		5 км к юго-востоку									
5	5,90	3,37	1,75	0,56	1,00	0,88	0,27	0,33	1,11	0,37	9,6
		7 км к северу									
5	6,10	6,69	1,15	4,26	1,21	2,14	0,57	0,38	1,88	0,47	18,8
		Фон, 60 км к западу									
8	6,61	6,79	1,99	1,53	0,06	1,45	0,24	0,58	2,01	0,04	14,7

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: n — число повторностей.

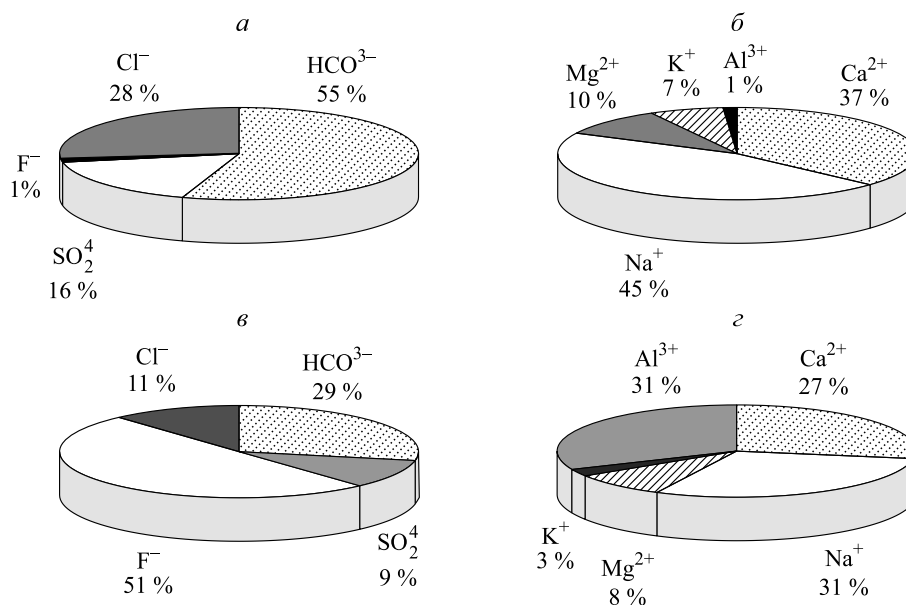


Рис. 1. Химический состав дождевой воды (ммоль/%) фоновой территории (а, б) и на расстоянии 0,5 км к ЮВ от предприятий по производству алюминия ОАО “РУСАЛ Саяногорск” (в, г).

а, в — анионы; б, г — катионы.

Химический состав снеговой воды в плане оценок более надежен. Он дает представление о величине загрязнения за длительный период снегостава, так как снежная масса обогащается различными техногенными ингредиентами не только во время прохождения через атмосферу, но и в ходе поступления веществ на поверхность снежного пласта под действием сил гравитации в сухой период. В связи с этим по химическому составу снеговая вода в еще большей мере отличается от чистого фона и зоны загрязнения (табл. 2), чем дождевая вода (см. табл. 1). Об этом можно судить по коэффициенту концентрации элементов снеговой воды, рассчитанному для ряда анализируемых показателей: $F_{493,3}^-$, $Al_{469,3}^{3+}$, $SO_{433,4}^{2-}$, $Na_{21,8}^+$, $Mg_{5,4}^{2+}$, $K_{5,1}^+$, $HCO_{35,0}^-$, $Ca_{4,9}^{2+}$ и дождевой воды (см. выше). Если для дождевой воды его значение изменяется от 1,5 до 89,3, то в случае снеговой воды этот показатель значительно выше (4,9–493,3), при этом прослеживается прямая отрицательная зависимость содержания элементов-загрязнителей от расстояния: Na^+ ($r = -0,80$), F^- и Al^{3+} ($r = -0,74$).

В химическом составе снеговой воды в зоне оседания пылегазового потока в анионном составе преобладает фторид-ион — 55 ммоль/‰ (рис. 2). Соответственно, участие гидрокарбонатного иона снизилось с 51 до 12 ммоль/‰. При этом выросла доля сульфат-иона. В катионном составе уменьшилась доля кальция, а ведущее место занял алюминий. В целом химический состав снеговой воды, имеющий ранее хлоридно-гидрокарбонатный натриево-кальциевый (см. рис. 2, а, б), в настоящее

Таблица 2

Анионно-катионный состав снеговой воды на разном удалении от заводов по производству алюминия ОАО “РУСАЛ Саяногорск”, мг/дм³

n	рН	Анионы				Катионы					Минерализация, мг/дм ³
		HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	
0,5 км к юго-востоку											
4	6,13	22,27	1,99	31,35	34,51	7,07	1,78	1,01	17,69	14,08	131,8
2 км к юго-востоку											
3	6,15	13,22	2,00	15,19	16,50	2,97	0,73	1,03	11,67	6,60	69,9
5 км к юго-востоку											
4	5,9	6,56	2,76	11,12	9,88	3,17	0,70	0,38	6,24	3,95	44,8
Фон 60 км к западу											
6	5,94	4,46	1,63	0,94	0,07	1,44	0,33	0,20	0,81	0,03	9,9

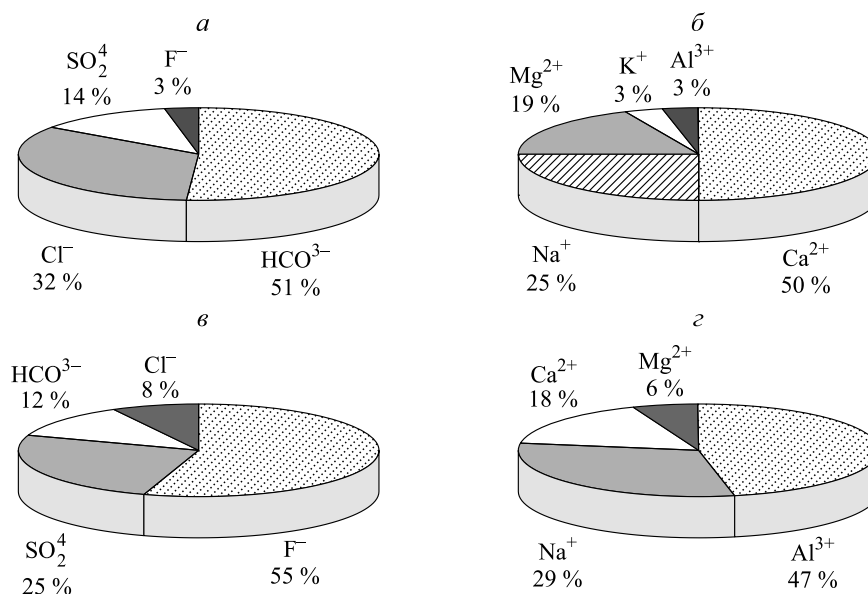


Рис. 2. Химический состав снеговой воды (моль/%) фона (а, б) и на удалении 5 км к ЮВ от предприятий по производству алюминия ОАО “РУСАЛ Саяногорск” (в, г).

а, в — анионы; б, г — катионы.

время классифицируется как сульфатно-фторидный натриево-алюмовый (см. рис. 2, в, г). С удалением от заводов минерализация снеговой воды уменьшается (при $r = -0,74$). Так, вблизи завода ее величина превышает фоновое значение в 13 раз, а на расстоянии 5 км — в 4,5 раза (см. табл. 2), но по соотношению ионов ее химический состав менее динамичен.

Воды поверхностного и внутрипочвенного стока. Растворимая в дождевой и снеговой воде часть техногенного вещества участвует в латеральном и радиальном миграционных потоках, сопряженных элементарных ландшафтов. В транзитных и конечных звеньях каскадных ландшафтно-геохимических систем растворимые вещества или впитываются в почву, распределяясь в почвенном профиле, или при достаточном количестве атмосферных осадков привносятся в грунтовые воды и аквальные ландшафты.

Твердое техногенное вещество активно растворяется, что проявляется в повышенном содержании химических элементов-загрязнителей по сравнению с фоном как в снеговой воде (см. табл. 2), так и в почвенных растворах зоны загрязнения (табл. 3).

Тренд изменения содержания химических ингредиентов лизиметрических вод в сторону увеличения прослеживается на расстоянии 5–7 км от них. По сравнению со снеговой водой почвенные растворы обогащаются за счет растворимых веществ черноземов всеми ингредиентами (HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , F^- , Al^{3+}), кроме F^- и Al^{3+} , которые поглощаются почвой.

Таблица 3

Анионно-катионный состав вод поверхностного и внутрипочвенного стока (лизиметрических вод) на разном удалении от предприятий по производству алюминия ОАО “РУСАЛ Саяногорск”, мг/дм³

n	рН	Анионы				Катионы					Минерализация, мг/дм ³
		HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Al^{3+}	
Вода лизиметрическая почв долины р. Енисей, 5 км к юго-востоку											
5	7,10	71,11	10,00	26,74	6,81	25,49	4,48	2,79	8,14	0,66	148,7
Вода лизиметрическая почв южного (наветренного склона), 7 км к северу											
4	7,44	125,45	10,41	25,63	1,70	48,26	2,28	7,62	1,90	0,12	223,4
Вода поверхностного стока южного склона, 7 км к северу											
7	7,09	67,25	5,13	17,25	1,19	24,47	2,22	5,16	3,40	0,37	126,4

При этом фтор абсорбируется на 30 %, но большая его часть остается подвижной, а алюминий, напротив, на 70 % поглощается почвой и, следовательно, малоподвижен. Его доля участия в химическом составе снижается до 4 ммоль/% ($M_{0,15} \text{HCO}_3\text{54SO}_4\text{26F17Cl3/Ca59Na17Mg17Al4K3}$). Состав становится фторидно-сульфатно-гидрокарбонатный магниевый-натриево-кальциевый. В отличие от алюминия содержание фторид-иона остается еще достаточно высоким вблизи заводов, и при достаточном количестве носителя часть фтора будет мигрировать как в радиальном, так и латеральном направлении, задерживаясь на ландшафтно-геохимических барьерах [18].

Химический состав вод поверхностного стока наветренного южного склона (см. табл. 3) вследствие их взаимодействия с почвой также заметно различается с составом дождевой воды. Эти отличия хорошо выявляются с помощью коэффициентов (K_c и K_r). В дождевой воде содержания выше следующих элементов (внизу индекс K_c): $F_{4,5}$, $Al_{4,2}$, $Na_{1,2}$ и ниже (вверху индекс K_r) – $K^{11,2}$, $Ca^{8,0}$, $SO_4^{7,3}$, $HCO_3^{6,7}$, $Mg^{4,0}$, $Cl^{2,3}$. Из представленных формул следует, что элементы с индексом K_c поглощаются твердой фазой почвы из дождевой воды, а с индексом K_r , напротив, высвобождаются из нее и, следовательно, более активно выносятся (рассеиваются). Вследствие этого водный поток, движущийся по поверхности почвы, характеризуется формулой Курлова как сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый ($M_{0,13} \text{HCO}_3\text{66SO}_4\text{21Cl9F4/Ca69 Mg11Na9K8Al3}$). Участие F^- , Al^{3+} , Na^+ снижено по сравнению с дождевой водой, составляя соответственно 4, 3 и 9 % от суммы эквивалентов ионов в результате увеличения доли участия других ингредиентов.

Подземные воды. Подземными являются воды, находящиеся в земной толще ниже поверхности земли. Подземная гидросфера связана с поверхностной вследствие водообмена в течение всей геологической истории Земли. Выделяется два основных типа подземных вод: грунтовые и напорные.

Грунтовые воды формируются в первом водоносном слое и имеют свободную связь с поверхностью. Они пополняются за счет атмосферных осадков или поверхностных вод (рек, озер, прудов), находясь с ними во взаимосвязи.

Грунтовые воды древней долины р. Енисей, находящиеся в сфере распространения пылегазовых эмиссий предприятий ОАО «РУСАЛ Саяногорск», расположены на разных глубинах и отличаются по составу (табл. 4). Воды, находящиеся ближе к дневной поверхности, характеризуются большей минерализацией, сульфатно-гидрокарбонатным натриевым или кальциево-натриевым составом ($M_{0,95} \text{HCO}_3\text{44SO}_4\text{35Cl19F0,5/Na65Ca20Mg15}$). Слои, залегающие ниже, среднеминерализованы, гидрокарбонатные кальциево-натриевые ($M_{0,30} \text{HCO}_3\text{81SO}_4\text{11Cl8F1/Na65Ca20Mg15Al0,25}$). Содержания фтора и алюминия в них находятся в пределах нормы.

В грунтовых водах территории, удаленной от заводов ОАО «РУСАЛ Саяногорск», содержание фтора близко к оптимальному уровню относительно здоровья человека (см. табл. 4). Как правило, их источники – это неглубокие колодцы и индивидуальные скважины (до 9 м) с концентрацией элемен-

Таблица 4

Анионно-катионный состав подземных вод на разном удалении от предприятий по производству алюминия ОАО «РУСАЛ Саяногорск», мг/дм³

n	рН	Анионы					Катионы					Минерализация, мг/дм ³
		CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	
Грунтовая вода колодцев (4–4,5 м), 12 км к западу												
5	8,14	–	352,31	49,84	110,33	0,81	18,65	10,73	0,89	178,85	0,038	722,5
Грунтовая вода неглубоких скважин (8–9 м), 8–10 км к западу												
9	8,05	3,6	354,95	87,29	225,01	1,16	51,60	24,28	1,745	195,74	0,086	945,5
Грунтовая вода гравийного карьера (9 м), 0,5 км к востоку												
3	8,64	5,3	500,93	29,85	39,89	8,00	17,46	8,925	2,802	197,9	0,11	805,9
Грунтовая вода гравийного карьера (18 м), 3 км к северо-западу												
3	8,58	–	196,27	9,59	21,47	1,10	20,87	16,56	1,41	35,09	0,053	302,3
Глубинная вода скважин питьевого водоснабжения (>20 м), 5 км к югу												
13	7,63	–	267,85	37,88	36,13	0,22	65,08	18,5	3,14	26,13	0,11	455,1

Примечание. Прочерк — не обнаружен.

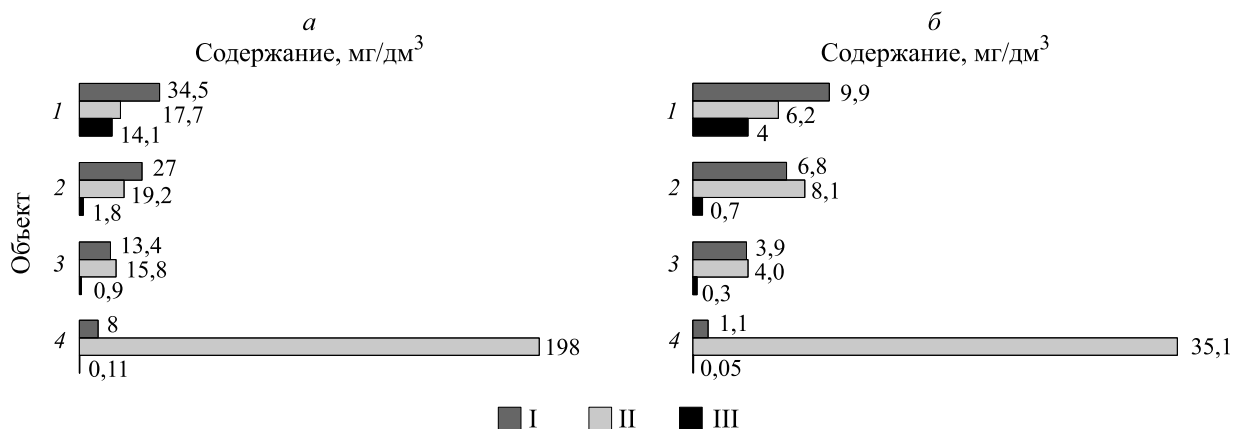


Рис. 3. Распределение главных элементов-загрязнителей в системе водных объектов.

1 — атмосферные осадки (дождь, снег); 2 — почвенные растворы; 3 — поверхностный сток; 4 — грунтовые воды верхнего уровня (а — на удалении 0,5 км, б — на удалении 5 км от источника эмиссий). Элементы (в форме ионов): I — F⁻, II — Na⁺, III — Al³⁺.

та от 0,67 до 1,3 мг/дм³. Однако в воде гравийного карьера, расположенного вблизи заводов, указывает не только на атмосферное загрязнение, но и, предположительно, на утечку технической воды, обогащенной F (до 13,5 мг/дм³) и NaHCO₃. Ее химический состав гидрокарбонатный натриевый (M_{0,81} HCO₃80SO₄8Cl8F4/Na83Ca8Mg7Al1).

Напорные воды исследовались в скважинах питьевого и хозяйственного использования с. Новоенисейка, расположенного на левом берегу Енисея. Водоносные горизонты представлены аллювиальными отложениями четвертичного периода, которые для всех крупных рек служат основным источником водоснабжения городов Абакана, Черногорска, Саяногорска и ряда других, более мелких, населенных пунктов.

Подземные воды, вскрытые скважинами в с. Новоенисейка, среднеминерализованные, гидрокарбонатные магниевые-кальциевые (M_{0,46} HCO₃70Cl18SO₄13F0,3/Ca54Mg25Na19Al0,2), среднежесткие (4,77 ммоль/дм³), по содержанию основных ингредиентов (см. табл. 4) близки к водоносным четвертичным отложениям территории Хакасии [19].

Воды питьевого водоснабжения отличаются стабильно низким содержанием фтора (0,20–0,23 мг/дм³) и алюминия (0,101 до 0,116 мг/дм³), повышенными, но не превышающими ПДК, концентрациями стронция и бария (Sr — 318–391 мкг/дм³, Ba — 0,078–0,094 мкг/дм³), сопоставимым с водами Енисея содержанием железа (5–16 мкг/дм³) и меди (1–5 мкг/дм³) и более высоким содержанием цинка (до 16 мкг/дм³).

Реки. Речная сеть зоны загрязнения слабо развита. Главная водная артерия — Енисей, протекающий в ее южной части и берущий свое начало высоко в горах. Горные массивы Западного Саяна часто включают основные породы, поэтому дренирующие их реки имеют слабощелочную реакцию, среди катионов преобладают Ca²⁺ и Mg²⁺. По химическому составу они отнесены к гидрокарбонатному классу группы кальция и магния [8]. При движении от гор к предгорью минерализация воды малых рек (притоков Енисея) постепенно возрастает с 0,09 до 0,11 г/дм³, но особенно это заметно в лесостепной и степной частях Южно-Минусинской котловины (M = 0,25–0,32 г/дм³). По данному показателю они классифицируются как умеренно пресные (0,2–0,5 г/дм³). Повышение минерализации происходит за счет практически всех ингредиентов, в том числе появления в степной части территории нормальных карбонатов. Содержания фтора и алюминия также закономерно возрастают (F⁻ — 0,07–0,56; Al³⁺ — 0,04–0,16 мг/дм³), но не превышают предела нормы для вод питьевого и хозяйственного назначения [16]. В отличие от притоков гидрокарбонатный кальциевый состав воды Енисея мало меняется [8] вплоть до нижнего бьефа Красноярской гидроэлектростанции, где, по данным Ю.А. Пономарёвой [20], минерализация воды в среднем составляет (84,7 ± 1,4) мг/дм³ при диапазоне концентраций 59,4–117,0 мг/дм³. Реакция среды характеризуется как нейтральная и слабощелочная (pH 6,98–8,40), жесткость соответствует категории «мягкая». В воде Енисея на территории Южно-Минусинской котловины и ее горного обрамления содержание фтора и алюминия низкое (0,09–0,12 и 0,03–0,04 мг/дм³ соответственно), как и Sr, Ba и Zn (65–74, 6–13, 1–3 мкг/дм³ соответственно).

Озера. Минерализация воды в озерах меняется от пресных ($<0,8$ г/дм³) до рассолов (150 г/дм³). Соответственно изменяется и анионно-катионный состав: от гидрокарбонатного кальциевого (пресные озера) до хлоридного натриевого (рассолы) [8]. Наибольшее содержание F⁻ обнаружено в соленоватых озерах, в отдельные годы (в зависимости от засушливости сезона) оно может достигать 4,6 мг/дм³ (оз. Новотроицкое). Главная причина повышенного содержания элемента в минерализованных озерах — это щелочная, гидрокарбонатная среда, которая способствует миграции его из водовмещающих пород и удерживанию в подвижной ионной форме [21]. В таких водах количество фтора увеличивается с ростом их минерализации [22].

Озера Южно-Минусинской котловины существенно обогащены алюминием (до 15 ПДК), что позволило характеризовать их как зоны с кризисной и катастрофической ситуацией и полагать, что в большинстве случаев это связано с деятельностью Саяногорского алюминиевого завода [23]. По нашим исследованиям, уровни концентрации Al³⁺ в ближайших озерах (Бугаево, Чалпан, Чёрное, Трёхозерки, Поповское), расположенных в 8–10 км от заводов по производству алюминия ОАО «РУСАЛ Саяногорск», находятся в пределах 0,05–0,135 мг/дм³ (при ПДК 0,5 мг/дм³). Из указанных озёр лишь хлоридно-натриевые рассолы Трёхозерок обогащены алюминием (до 1,79 мг/дм³). По-видимому, это связано скорее с галогенезом озера (как и другие, более удаленные озера), нежели с техногенным загрязнением, так как по интенсивности водной миграции алюминий относится к группе элементов, малоподвижных в большинстве обстановок ($K_x = 0, n - 0, 0n$) [24], в том числе в степях. Это находит подтверждение в уменьшении его количества в лизиметрических водах и водах поверхностного стока по сравнению с дождевой и снеговой водами (рис. 3). В настоящее время формирование солевого состава озёр вследствие их удаленности от источника эмиссий и особенностей водной миграции химических элементов в большой мере обусловлено природно-климатическими факторами.

Распределение элементов-загрязнителей в блоках водной системы и уровень загрязнения поллютантами неоднозначны (см. рис. 3). Алюминий малоподвижен, но может аккумулироваться в засоленных горизонтах почв, где его содержание в водной вытяжке может достигать 15 мг/дм³. В значительно меньшем количестве (до 0,11 мг/дм³) он находится в грунтовых водах. Фтор подвижнее алюминия, накапливается преимущественно в верхнем слое почв и ниже 50 см (до 1 м), проникая в верхний слой грунтовых вод. Наиболее подвижен натрий, который не поглощается почвой из снеговой воды, а напротив, высвобождается из нее, мигрируя в почвенные растворы, что способствует его проникновению в грунтовые воды долины Енисея и обогащению их этим элементом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наращивание производственных мощностей к 2009 г. с 230 до 839 тыс. т алюминия в год, несмотря на использование современных систем очистки и модернизации технологий предприятий ОАО «РУСАЛ Саяногорск», сопровождалось увеличением потоков загрязняющих веществ на прилегающую территорию в их наиболее опасной растворимой форме (особенно фторидов). Наряду с почвенным и растительным покровами техногенному загрязнению подвергаются и водные объекты территории, химический состав которых и величина загрязнения во многом зависят от техногенных нагрузок и миграционной способности поллютантов. Их скорость водной миграции в ландшафтах степей осуществляется в последовательности Na⁺ → F⁻ → Al³⁺ → Ni²⁺. При этом никель практически полностью аккумулируется в почве.

Исследование показало, что наибольшему воздействию, судя по увеличенному содержанию основных элементов-загрязнителей, подверглась водная составляющая начального звена формирования гидросферы зоны загрязнения: атмосферные осадки (дождевая, снеговая воды) → внутрипочвенные растворы (лизиметрические воды) → воды поверхностного стока → грунтовые воды.

Наиболее актуально загрязнение территории фтором, повышенные концентрации которого обнаружены на разном расстоянии от заводов в почвах, растениях, дождевой воде и снежном покрове, в грунтовой воде — вблизи заводов. Обогащение фтором озёр, удаленных на 8–10 км от источника эмиссий, связано, прежде всего, с природной спецификой их формирования. Не затронуты загрязнением глубинные воды питьевого водоснабжения и вода р. Енисей.

Полученные результаты исследования указывают на необходимость уменьшения предприятиями ОАО «РУСАЛ Саяногорск» годового выброса в атмосферу твердых и особенно газообразных фторидов в 1,5–2 раза по сравнению с существующим объемом. При этом необходимо использовать мониторинговое сопровождение, проводимое независимыми организациями эколого-геохимической направленности и нацеленное на исследование содержания поллютантов в компонентах ландшафтов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кофман В.Я.** Родники и атмосферные осадки как источник питьевой воды // Санэпидконтроль. Охрана труда. — 2014. — № 2 [Электронный ресурс]. — https://www.profiz.ru/sec/2_2014/rodniki_i_osadki (дата обращения 07.02.2017).
2. **Rose S., Shea J.A.** Environmental geochemistry of trace metal pollution in urban watersheds // Concepts and Applications in Environmental Geochemistry. — Amsterdam: Elsevier, 2007. — P. 99–131.
3. **Telmer K., Bonham-Carter G.E.** The atmospheric transport and deposition of smelter emissions: Evidence from the multi-element geochemistry of snow, Quebec, Canada // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2004. — Vol. 68, N 14. — P. 2961–2980.
4. **Davydova N.D., Znamenskaya T.I., Lopatkin D.A.** Landscape-Geochemical Approach to Solving Problems of Environmental Pollution // Contemporary Problems of Ecology. — 2014. — Vol. 7, N 3. — P. 345–352.
5. **Белозерцева И.А., Воробьёва И.Б., Власова Н.В., Янчук М.С., Лопатина Д.Н.** Химический состав снега акватории озера Байкал и прилегающей территории // География и природ. ресурсы. — 2017. — № 1. — С. 90–99.
6. **Давыдова Н.Д.** Трансформация геохимической среды в техногенной аномалии // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Казахстан, Семипалатинск). — 2012. — № 3 (20). — С. 72–81.
7. **РД 52.24.353-2012.** Отбор проб вод суши и очищенных сточных вод [Электронный ресурс]. — http://snipov.net/database/c_4294944184_doc_4293792809.html (дата обращения 07.12.2017).
8. **Давыдова Н.Д.** Химический состав водных объектов фона Южно-Минусинской котловины // Успехи современного естествознания. — 2017. — № 8. — С. 64–69.
9. **Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Ред. Л.В. Боева.** — Ростов-на-Дону; Новочеркасск: НОК, 2009. — Ч. 1. — 1032 с.
10. **ПНДФ 14.1:2.4.135-2008.** Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Госком. РФ по охране окружающей среды, 2008. — 24 с.
11. **РД 52.24.377-2008.** Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши методом атомной абсорбции с прямой электротермической атомизацией проб. — Ростов-на Дону: Росгидромет, 2008. — 23 с.
12. **РД 52.24.360-2008.** Массовая концентрация фторидов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ионселективным электродом. — Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. — 21 с.
13. **Губин В.И., Осташков В.Н.** Статистические методы обработки экспериментальных данных: Учебное пособие для студентов технических вузов. — Тюмень: Изд-во Тюмен. нефтегаз. ун-та, 2007. — 202 с.
14. **Никаноров А.М.** Гидрохимия. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 351 с.
15. **Приказ** Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». — М., 2010 [Электронный ресурс]. — <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984> (дата обращения 20.01.2018).
16. **СанПиН 2.1.4.1074-01.** Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Минздрав России. — М., 2002 с изменениями на 28.06.2010 г. [Электронный ресурс]. — docs.cntd.ru/document/901798042 (дата обращения 07.12.2017).
17. **Алёкин О.А.** Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1970. — 442 с.
18. **Давыдова Н.Д.** Ландшафтно-геохимические барьеры и их классификация // География и природ. ресурсы. — 2005. — № 4. — С. 24–30.
19. **Дутова Е.М., Покровский В.П., Покровский В.Д.** Геохимические особенности подземных вод хозяйственно-питьевого назначения республики Хакасия // Вестн. Том. ун-та. — 2015. — № 394. — С. 239–249.
20. **Пономарёва Ю.А.** Химический состав и структура фитопланктона в нижнем бьефе Красноярской ГЭС // Вестн. Краснояр. аграр. ун-та. — 2013. — № 7. — С. 183–188.
21. **Перельман А.И.** Геохимия. — М.: Высш. шк., 1989. — 528 с.
22. **Крайнов С.Р., Петрова Н.Г.** Фтороносные подземные воды, их геохимические особенности и влияние на биогеохимические процессы // Геохимия. — 1976. — № 10. — С. 15–33.
23. **Архипов А.Л.** Геоэкологическое и экогеохимическое состояние геологической среды Южно-Минусинской котловины (Республика Хакасия): Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2011. — 22 с.
24. **Перельман А.И.** Геохимия элементов в зоне гипергенеза. — М.: Недра, 1972. — 288 с.

Поступила в редакцию 3 мая 2018 г.