

УДК 556.531.4 (282.256.341)

## Химический состав и тенденции закисления снеговых вод и вод притоков Южного Байкала

И.В. Томберг, Л.М. Сороковикова, О.Г. Нецеваева,  
Н.П. Сезько, Н.А. Жученко\*

Лимнологический институт СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 3.02.2016 г.

Приведены данные, характеризующие изменения химического состава вод притоков Южного Байкала за 20-летний период наблюдений под влиянием атмосферных выпадений с высоким содержанием загрязняющих веществ. Рассчитаны уровни накопления кислотных компонентов в снежном покрове в бассейнах рек. Для каждого водотока определена устойчивость речных вод к закислению при разных уровнях кислотной нагрузки.

**Ключевые слова:** притоки Южного Байкала, снежный покров, pH, сумма ионов, сульфат, нитрат; tributaries of South Baikal, snow cover, pH, ions sum, sulphate, nitrate.

### Введение

В современный период процессы закисления, вызванные глобальным загрязнением атмосферы, коснулись озерных, речных и подземных вод. Низкие значения величины pH (<6) поверхностных вод в середине прошлого столетия не были столь повсеместным явлением, как сейчас. Закисление вод наблюдается в различных регионах мира, в том числе и в России [1–3]. Однако в местах, где геологические условия предопределяют формирование вод с низкой минерализацией при высоких аэротехногенных нагрузках на водосборы, уязвимость поверхностных вод воздействиям кислотообразующих веществ наиболее высокая. Так, на Кольском Севере отмечены устойчивые тренды снижения буферной емкости поверхностных вод, свидетельствующие о глубоких преобразованиях всей водосборной системы. Каждые 10 лет содержание гидрокарбонатов в воде рек в среднем снижается на 5 мкг-экв/дм<sup>3</sup> [4].

Реки Южного Байкала (Утулик, Солзан, Хара-Мурин, Снежная, Переемная), стекающие с северо-западного склона Хамар-Дабана, представляют сравнительно небольшие водотоки, которые, вследствие значительной высоты территории и ее благоприятной ориентации по отношению к направлению преобладающего влагопереноса, отличаются высоким модулем стока и низкой минерализацией [5]. На большей части водосборной территории распространены

массивно кристаллические породы, каменистые россыпи и щебнистые, хорошо промытые почвы. Скорость химического выветривания здесь крайне низкая, а количество осадков высокое – до 1500 мм/год [6]. Хозяйственное освоение водосборов рек Южного Байкала крайне ограничено ввиду горной местности. Основными источниками загрязнения речной воды являются атмосферные осадки, обогащенные техногенными выбросами от близлежащих ТЭЦ и котельных в гг. Байкальск, Слюдянка, а также атмосферные выбросы Ангарско-Иркутского промышленного комплекса, поступающие в район исследования с преобладающим переносом воздушных масс. Необходимо отметить, что до 2013 г. значительный вклад в загрязнение атмосферы в данном районе вносил Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК), располагавшийся в долине р. Солзан.

Цель настоящей статьи – на основе анализа многолетних данных выявить особенности химического состава снеговых и речных вод при разных уровнях поступления загрязняющих веществ на водосборы рек Южного Байкала.

### Материалы и методы

Анализируются полевые материалы авторов по химическому составу вод рек, стекающих с северо-западного склона Хамар-Дабана (1996–2015 гг.), и снежного покрова в бассейнах этих рек (1997, 1999, 2001–2011, 2013, 2015 гг.), которые являются продолжением исследований [5, 7, 8].

Пробы воды отбирались в нижнем течении рек (рис. 1) в основные гидрологические фазы – зимнюю межень, весенне полноводье, летнюю межень,

\* Ирина Викторовна Томберг (kaktus@lin.irk.ru); Лариса Михайловна Сороковикова (lara@lin.irk.ru); Ольга Григорьевна Нецеваева (r431@lin.irk.ru); Наталья Петровна Сезько (se-nat@lin.irk.ru); Наталья Альбертовна Жученко (zhna@lin.irk.ru).

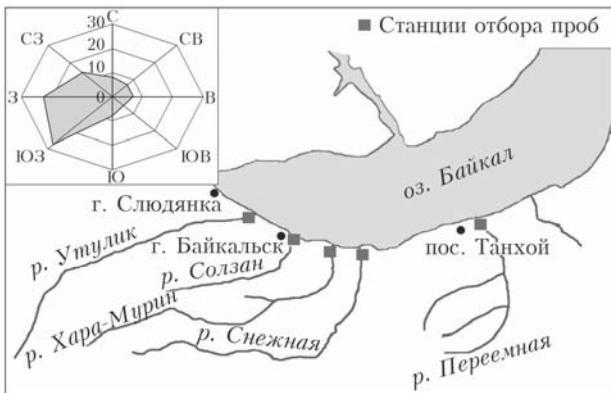


Рис. 1. Схема района исследований и расположения пунктов отбора речных и снеговых проб. На врезке: роза ветров в районе г. Байкальск

паводки, осеннюю межень. Пробы снега отбирались в долинах рек в конце февраля – начале марта по всей толщине снежного покрова.

Химические анализы выполнены общепринятыми в гидрохимии пресных вод и атмосферных осадков методами [9, 10], а также методами, разработанными в Лимнологическом институте [11]. Определение катионов металлов проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-30, анионов – на жидкостном хроматографе «Милихром А-02», биогенных элементов – на фотоколориметрах КФК-2 и КФК-3-01, pH – на pH-метрах F-21 и «Эксперт-001», удельная электропроводность – на кондуктометрах DS-12 и «Эксперт-002». Достоверность полученных результатов проверялась подсчетом баланса анионов и катионов, а также сравнением рассчитанной и измеренной удельной электропроводности. Погрешность определения в речной воде не превышала 3%, в снеговой – 8%.

## Результаты и обсуждение

**Снежный покров.** Долговременное изучение химического состава снежного покрова в долинах изучаемых рек юго-восточного побережья Байкала показало, что в 1997–2011 гг., в период стабильной

работы БЦБК, наиболее всего был загрязнен снежный покров в долине р. Солзан, находящейся в непосредственной близости от комбината (табл. 1). Суммарное содержание ионов было в 6–8 раз выше, чем в бассейнах других рек. В снежном покрове в долине р. Солзан наиболее высоки были концентрации сульфатов и натрия – трассеров целлюлозно-бумажного производства, а также гидрокарбонатов и кальция – главных составляющих зольной компоненты выбросов ТЭЦ. В период перед закрытием, когда комбинат практически не работал (2013 г.), и после закрытия (2015 г.) загрязнение снежного покрова существенно уменьшилось. Сумма ионов снизилась в 6 раз, концентрации сульфатов – в 9, гидрокарбонатов – в 12, натрия – в 39 раз. Из других бассейнов наиболее минерализован был снежный покров в долине р. Утулик. В отдельные годы там отмечалось присутствие гидрокарбонат-иона, тогда как в снеге долин рр. Хара-Мурина, Снежная и Переемная этот ион отсутствовал в течение всего периода наблюдений. В 2013, 2015 гг. по сравнению с предшествующим периодом сумма ионов в бассейне р. Утулик снизилась в среднем в 1,5 раза. В меньшей степени подобные изменения произошли в бассейнах рр. Снежная, Хара-Мурина и Переемная.

Рассмотрим отдельно изменения, произошедшие в содержании в снежном покрове главных кислотообразующих компонентов – сульфатов и нитратов. Из табл. 1 следует, что их концентрации в снеге повсеместно снизились после закрытия комбината, выбрасывавшего в атмосферу среди прочих загрязнителей диоксид серы и оксиды азота. Как уже говорилось выше, наиболее значимые изменения в содержании сульфатов произошли в снежном покрове в долине р. Солзан. В долинах других рек концентрации этого компонента снизились на 30–70%, тогда как нитратов – только на 10–30%. Отмеченные изменения еще раз подтверждают, насколько мощным источником загрязнения атмосферы диоксидом серы был БЦБК, если после его закрытия даже при работающей городской ТЭЦ концентрации сульфатов в снеге значительно уменьшились. С динамикой концентраций нитратов ситуация другая.

Таблица 1

Химический состав снежного покрова на юго-восточном побережье Байкала  
в 1997–2011 гг. и 2013–2015 гг.

Место отбора	Период, гг.	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\Sigma$ ионов мг/дм <sup>3</sup>	рН	К/А
		мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	мг/дм <sup>3</sup>			
р. Утулик	1997–2011	0,14	1,87	1,81	0,73	5,6	5,34	1,01
	2013–2015	0,00	1,09	1,57	0,47	4,1	5,00	1,02
р. Солзан	1997–2011	8,30	14,00	2,03	3,12	34,0	6,77	1,51
	2013–2015	3,30	1,65	1,54	1,61	8,8	5,99	1,11
р. Хара-Мурина	1997–2011	0,00	1,28	1,84	0,44	4,5	4,92	0,77
	2013–2015	0,00	0,95	1,69	0,39	3,9	4,90	0,82
р. Снежная	1997–2011	0,00	1,24	1,85	0,44	4,3	4,89	0,74
	2013–2015	0,00	0,72	1,62	0,32	3,3	4,77	0,66
р. Переемная	1997–2011	0,00	1,42	2,34	0,55	5,2	4,92	0,76
	2013–2015	0,00	1,04	2,05	0,42	5,2	4,80	0,67

П р и м е ч а н и е. К/А – отношение эквивалентных концентраций катионов и анионов.

Их содержание уменьшилось незначительно, поскольку после закрытия комбината остались другие источники эмиссии оксидов азота. Кроме как от близлежащих котельных и ТЭЦ газовые примеси поступают в атмосферу от источников Ангарско-Иркутского промышленного узла, а также от автотранспорта, движущегося по автотрассе М-55 [12].

На основе концентраций ионов и влагозапаса в снеге рассчитано их накопление в снежном покрове, позволяющее реально оценить степень нагрузки, которой подвергается исследуемая территория по отдельным химическим компонентам. В течение всего периода исследований максимальное накопление сульфатов в снежном покрове отмечалось в долине р. Солзан (рис. 2, *a*), при этом кислотная нагрузка в период работы комбината здесь была незначительна, поскольку компенсировалась высоким накоплением щелочных компонентов в снежном покрове – кальция (до 815 мг/м<sup>2</sup>) и натрия (до 1490 мг/м<sup>2</sup>). По мере удаления от г. Байкальска в снежном покрове бассейнов рр. Хара-Мурин, Снежная и Переемная в несколько раз снижается накопление катионов металлов и сульфатов, и одновре-

менно увеличивается аккумуляция нитратов и ионов водорода (рис. 2, *b*, *c*). Следует отметить, что на рассматриваемой территории концентрации и накопление нитратов в 2013–2015 гг. максимальны в бассейне р. Переемной (табл. 1, рис. 2, *b*). Это обусловлено расположением долины реки на пути основного переноса загрязненных воздушных масс от региональных промышленных источников и высоким влагозапасом в снеге, в среднем 158 мм. Накопление ионов водорода максимально в бассейне р. Снежной за счет более низких величин pH.

Рассчитано отношение эквивалентных концентраций основных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) и анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) K/A, участвующих в нейтрализации и подкислении снеговых вод (см. табл. 1). В бассейне р. Солзан до закрытия БЦБК оно варьировало в пределах 1,0–3,3, величина pH – 5,9–7,9. После закрытия комбината отношение уменьшилось до 1,0–1,2, pH – до 5,3–6,0. Следовательно, анионы сильных кислот в снеговых водах в настоящий период находятся в нейтрализованном состоянии. В бассейне р. Утулик отношение ионов в периоды с разной степенью антропогенной нагрузки практически не изменилось (см. табл. 1). В бассейнах рр. Хара-Мурин, Снежная и Переемная отношение K/A в среднем ниже 1,0 и колеблется в разные годы от 0,5 до 1,0, т.е. нейтрализации избыточной кислотности сульфатов и нитратов в снеговых водах в течение почти 15 лет не происходило и теперь не происходит. В снеговых водах в бассейнах рр. Снежная и Переемная в 2013–2015 гг. отношение ионов несколько снизилось по сравнению с периодом непрерывной работы комбината, т.е. кислотная нагрузка стала еще выше (см. табл. 1). Таким образом, в период половодья и паводков питание рассматриваемых рек осуществляется снеговыми водами с повышенной кислотностью, величина pH в которых колеблется в пределах 4,4–5,3.

С учетом повышенной увлажненности исследуемой территории можно говорить о реальной угрозе закисления поверхностных вод в бассейнах этих рек, как это уже происходило и происходит в урбанизированных регионах мира.

*Речные воды.* Проведенные исследования химического состава вод изучаемых рек показали, что все они мало минерализованы. Сумма ионов в зависимости от водности изменяется от 14 до 115 мг/дм<sup>3</sup>, что обусловливает низкую буферную способность речных вод к нейтрализации техногенных кислотных компонентов. Длительное воздействие закисляющих компонентов, являющихся катализаторами геохимических процессов в почвах, спровоцировало увеличение поступления в русло рек растворимых солей с бассейнов. Это привело к значительному росту (на 25–30%) суммарного содержания ионов в воде всех исследованных рек за последние 15 лет (рис. 3, *a*). Увеличение содержания сульфатов в 1,5–2 раза за период наблюдений и снижение содержания гидрокарбонатов в речной воде привели к нарушению сложившегося соотношения главных ионов. В 2013–2015 гг. большую часть года, включая зимний период, воды рр. Хара-Мурин и Переемная относятся

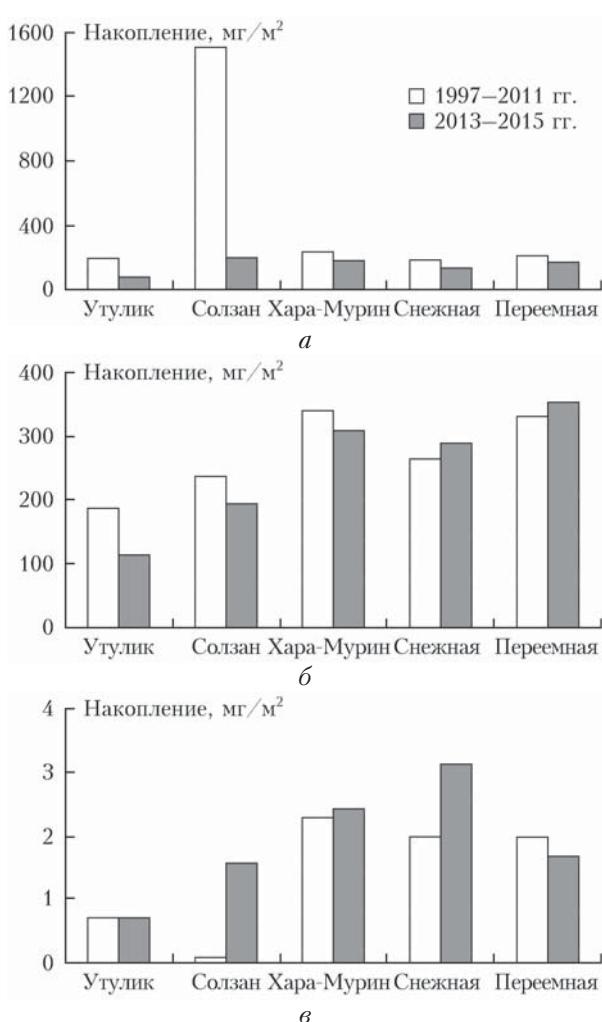


Рис. 2. Средние величины накопления сульфатов (*a*), нитратов (*b*) и ионов водорода (*c*) в снежном покрове в бассейнах исследованных рек

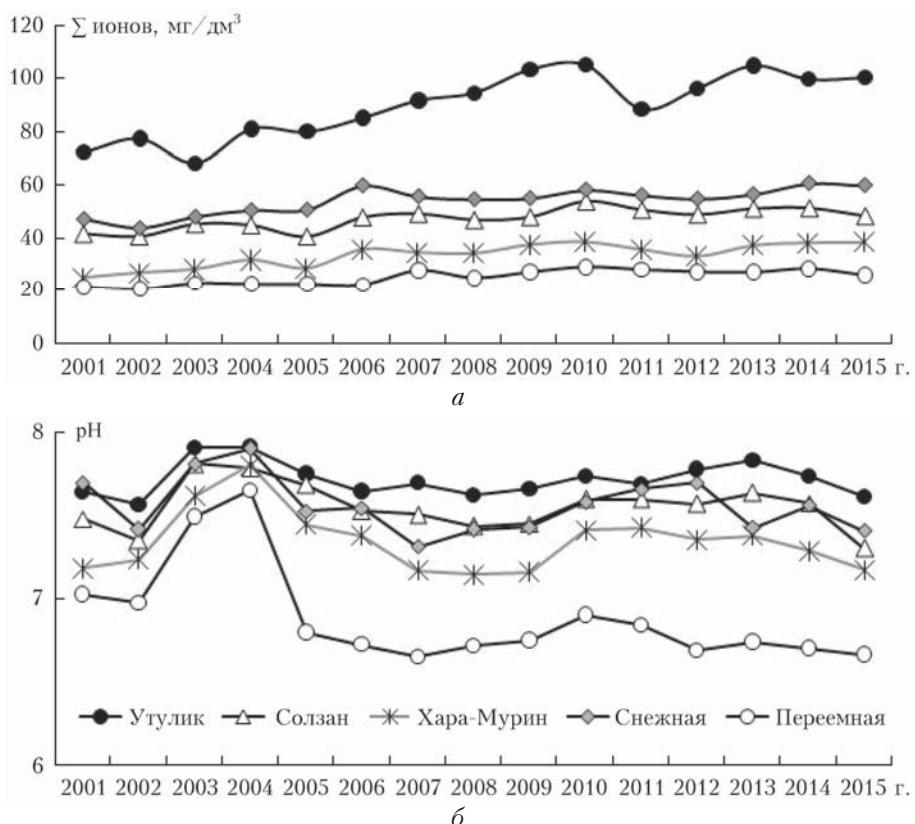


Рис. 3. Среднегодовые значения суммы ионов (а) и средние величины pH (б) в воде притоков Южного Байкала

к сульфатному классу, группе кальция, что свидетельствует о закислении не только поверхностных, но и подземных вод. Поступление из атмосферы сульфатов и нитратов привело к снижению величины pH в воде рек, особенно в период снеготаяния (до 5,7). В многолетнем аспекте наиболее значимые изменения pH произошли в воде р. Переемной (рис. 3, б).

Чтобы оценить устойчивость исследуемых рек к кислотной нагрузке, был рассчитан показатель кислотнейтрализующей способности речных вод — ANC, отражающий баланс основных анионов и катионов в воде. Анализ показал, что значения ANC в речных водах изменяются в зависимости от минерализации воды и условий водности. Как правило, наименьшие показатели характерны для периода половодья. В воде р. Переемной, имеющей наиболее низкую минерализацию, ANC изменялся от 39 в мае до 295 мкг-экв/дм<sup>3</sup> в подледный период,

в р. Утулик, где минерализация воды наиболее высокая, — от 398 до 852 мкг-экв/дм<sup>3</sup>. Полученные результаты свидетельствуют, что воды р. Утулик, имеющие повышенную буферную емкость, более устойчивы к закислению. В воде же р. Переемной в период снеготаяния значения ANC снижались ниже критических отметок (50 мкг-экв/дм<sup>3</sup>). Это указывает на резкое развитие «рН-шока», что негативно влияет на жизнедеятельность водных сообществ [4].

В табл. 2 представлены средние значения ANC (мкг-экв/дм<sup>3</sup>) в воде исследованных рек в различные периоды наблюдений. Как видно из полученных данных, устойчивость к закислению речных вод изменялась и определялась поступлением закисляющих компонентов на водосборы рек в составе атмосферных осадков (см. рис. 2). Наиболее сложная ситуация (минимум ANC) наблюдалась перед закрытием комбината. После его закрытия в 2013 г.

Таблица 2

Средние значения ANC (мкг-экв/дм<sup>3</sup>) в воде исследованных рек  
в разные периоды наблюдений

Период, гг.	Место отбора				
	р. Утулик	р. Солзан	р. Хара-Мурина	р. Снежная	р. Переемная
1955–1960 [13]	788	538	382	655	219
1996–2012	702	422	242	487	144
2013–2015	751	432	290	557	131

и снижения антропогенной нагрузки на водосборные бассейны регистрируется улучшение ситуации и повышение значений ANC в воде рек. Исключение составляет р. Переемная, где значения ANC продолжают понижаться, так как кислотная нагрузка продолжает оставаться повышенной в результате переноса кислотообразующих газов от Ангарско-Иркутского промышленного комплекса.

## Заключение

Анализ данных за 1997–2015 гг. показал, что химический состав снеговых вод и накопление в снежном покрове химических компонентов на водосборах рек юго-восточного побережья оз. Байкал изменяются в зависимости от уровня антропогенной нагрузки. Максимальные концентрации и накопление главных ионов в снежном покрове зарегистрированы в период до 2011 г.

Высокое накопление загрязняющих компонентов на водосборах рек вызвало количественные и качественные изменения в химическом составе вод притоков Южного Байкала. В сравнении с данными 1950–1960-х гг. в воде рек зарегистрировано повышение минерализации воды и изменение относительного состава главных ионов. Наиболее существенные нарушения химического состава произошли в воде рр. Хара-Мурин и Переемная, имеющих малую минерализацию и низкую буферную способность к нейтрализации кислотных компонентов. В период до закрытия БЦБК устойчивость речных вод к закислению постепенно снижалась.

Закрытие комбината, снижение воздушных выбросов и поступления на прилегающие территории загрязняющих компонентов привело к улучшению ситуации, о чем свидетельствует повышение значений ANC в воде рек. Исключение составляет р. Переемная, закисление ее вод продолжается, значения ANC продолжают понижаться, что обусловлено переносом загрязняющих веществ от Ангарско-Иркутского промышленного комплекса. В воде р. Переемной в период снеготаяния и продолжительных паводков регистрируется снижение ANC до критического уровня.

Необходимо продолжить мониторинг химического состава атмосферных осадков, речных и подземных вод на территории Южного Прибайкалья. Это позволит определить направленность процессов в речных экосистемах и дать прогноз возможности восстановления качества речных вод.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЛИН СО РАН № 0345–2014–0007 № гос. рег. 01201353446.

1. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 267 с.
2. Джамалов Р.Г., Злобина В.Л., Мироненко В.М., Рыженко Б.Н. Влияние закисления атмосферных осадков на химические равновесия. Полевые данные. Термодинамическое моделирование // Водные ресурсы. 1996. № 5. С. 556–564.
3. Лештаев А.А. Экологические проблемы Мурманской области // Актуальные проблемы географии и геоэкологии. Электронное научно-периодическое издание. 2008. Вып. 2 (4). URL: <http://geoeko.mrsu.ru/>
4. Моисеенко Т.И. Определение критических нагрузок кислотных выпадений для поверхностных вод // Водные ресурсы. 2002. № 3. С. 322–328.
5. Сороковикова Л.М., Синюкович В.Н., Коровякова И.В., Голобокова Т.В., Погодаева Т.В., Нецева О.Г. Формирование химического состава воды притоков Южного Байкала в современный период // Геогр. и природ. ресурсы. 2002. № 4. С. 52–57.
6. Таргульян В.О. Почвообразование и выветривание в холодных гумидных областях. М.: Наука, 1971. 270 с.
7. Сороковикова Л.М., Нецева О.Г., Томберг И.В., Ходжер Т.В., Погодаева Т.В. Влияние атмосферных осадков на химический состав речных вод Южного Байкала // Оптика атмосф. и океана. 2004. № 5–6. С. 423–427.
8. Сороковикова Л.М., Синюкович В.Н., Нецева О.Г., Томберг И.В., Сезко Н.П., Лопатина И.Н. Химический состав снеговых и речных вод юго-восточного побережья оз. Байкал // Метеорол. и гидрол. 2015. № 5. С. 71–83.
9. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 534 с.
10. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: «НОК», 2009. 1045 с.
11. Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П. Применение микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // Аналит. химия. 1999. № 9. С. 962–965.
12. Оболкин В.А., Нецева О.Г., Голобокова Л.П., Потемкин В.Л., Зимник Е.А., Филиппова У.Г., Ходжер Т.В. Результаты многолетних исследований кислотных выпадений в районе Южного Байкала // Геогр. и природ. ресурсы. 2013. № 2. С. 66–73.
13. Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П. Гидрохимия рек бассейна озера Байкал. М.: Наука, 1965. 495 с.

*I.V. Tomberg, L.M. Sorokovikova, O.G. Netsvetaeva, N.P. Sezko, N.A. Zhuchenko. Chemical composition and trends of oxidation of snow waters and waters of South Baikal tributaries.*

This paper presents data characterizing the changes of waters chemical composition in the Southern Baikal for 20-year period of observations impacted by precipitations with high content of pollutants. Levels of acidic components accumulation in the snow cover of river basins are calculated. Resistance of river waters to acidification at different levels of acidic charge is determined for each water flow.