

Л.М. Сороковикова, О.Г. Нецветаева, И.В. Томберг, Т.В. Ходжер, Т.В. Погодаева

Влияние атмосферных осадков на химический состав речных вод Южного Байкала

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 22.04.2004 г.

Обсуждаются результаты исследований химического состава снежного покрова и речных вод в районе Южного Байкала. Установлено, что в снеговых водах бассейнов отдельных рек полной нейтрализации кислотности анионов сильных кислот не происходит. В многолетнем аспекте величина pH снеговых вод постепенно снижается, создавая реальную угрозу закисления поверхностных вод. Показано, что нарушается природный баланс ионов в речных водах, в их составе концентрации сульфатов увеличиваются, а гидрокарбонатов и кальция снижаются.

Введение

Исследования последних лет показали, что в формировании химического состава рек Южного Байкала увеличилась роль антропогенных факторов [1, 2]. Источниками загрязняющих веществ в районе исследования являются Транссибирская железная дорога и автомагистраль, проходящие вдоль берега озера, населенные пункты, расположенные в нижней части долин исследуемых рек, самый крупный из которых г. Байкальск (на р. Солзан). Здесь же находится Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат (БЦБК).

В статье рассматриваются особенности химического состава снежного покрова в долинах рек северо-западного склона хребта Хамар-Дабан и влияние атмосферных осадков на состав речных вод.

Горное обрамление котловины Южного Байкала, инверсионная стратификация атмосферы и характер местной циркуляции препятствуют обмену воздушных масс над озером с окружающим пространством. В результате техногенные выбросы распространяются вдоль побережья озера, скапливаются в предгорьях и поднимаются в верховья по речным долинам. Долины рек чаще всего становятся очагами локализации техногенных эмиссий и накопления загрязняющих веществ в различных средах, в том числе и в атмосферных осадках. Кроме того, северо-западный склон хребта Хамар-Дабан находится на пути воздушных потоков, которые проникают сюда через Приморский хребет по долине р. Ангары [3, 4].

Питание рек Южного Байкала осуществляется в основном за счет атмосферных осадков. В районе хребта Хамар-Дабан выпадает наибольшее для Прибайкалья количество осадков – до 1060–1720 мм. Толщина снежного покрова может достигать 2 м. Под темнохвойной тайгой на массивно-кристаллических породах развиты подзолистые и бурые таежные почвы, по долинам и поймам рек в условиях высокой увлажненности и слабой промерзаемости формируются дерновые лесные и луговые почвы. Для высокогорий характерны каменистые россыпи и щебнистые хорошо промытые почвы. Реакция почв в основном кислая [5].

Материалы и методы

В работе анализируется химический состав рек, стекающих с северо-западного склона Хамар-Дабана

(1996–2002 гг.), и снежного покрова в бассейнах этих рек (1997, 1999, 2001–2002 гг.). Пробы воды отбирались авторами данной статьи в нижнем течении рек (рис. 1) в основные гидрологические фазы – зимнюю межень, весеннее половодье, летнюю межень, паводки, осеннюю межень. Пробы снега отбирались в долинах рек в конце февраля – начале марта по всей толщине снежного покрова.



Рис. 1. Карта-схема отбора проб

Химические анализы выполнены общепринятыми в гидрохимии пресных вод и атмосферных осадков методами [6], а также методами, разработанными в Лимнологическом институте [7]. Определение катионов осуществлялось атомно-абсорбционным методом, относительная погрешность составляет 2–3%; анионов – методом ВЭЖХ, относительная погрешность 5–10%. Аммонийный азот определялся колориметрическим методом с относительной погрешностью 4–5%. Достоверность полученных результатов проверялась подсчетом баланса анионов и катионов. В речной воде погрешность определения не превышала 3%, в снеговой – 8%.

Результаты и их обсуждение

Химический состав снеговых вод

Особенности циркуляции воздушных масс в Южной котловине оз. Байкал определяют распространение аэропромвыбросов по территории, локализацию и накопление их в долинах рек и, как следствие, влияют на формирование химического состава атмосферных осадков. В долинах

исследованных рек снеговые воды (СВ) отличаются по концентрации ионов, их относительному составу и кислотности. Максимальные величины суммы главных ионов определены в СВ долины р. Солзан, в непосредственной близости от основных источников поступления загрязняющих веществ – БЦБК и г. Байкальска (рис. 2). Однако в настоящий период они значительно ниже минерализации (150–170 мг/л), отмечавшейся в этом районе в 1979–1980 гг. [8].

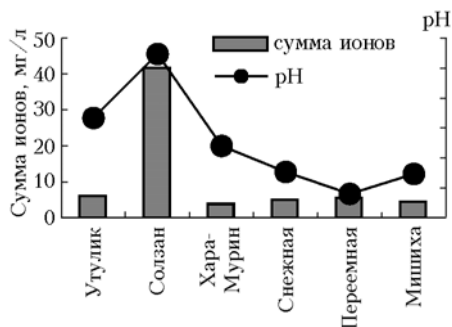


Рис. 2. Динамика суммы ионов и величины pH в снеговой воде бассейнов рек Южного Байкала

В ионном составе СВ значителен вклад гидрокарбонатов, их концентрация изменяется от 1,5 до 10,9 мг/л (10–20%-экв.), а также сульфатов и кальция (рис. 3). В составе катионов, как и в 80-е гг., высока доля ионов натрия (табл. 1) – трассера промышленных выбросов БЦБК [9]. Относительное содержание натрия в СВ в бассейне р. Солзан может достигать 19,4–23,2%-экв., нередко превышая долю кальция. Влияние выбросов БЦБК на состав и концентрацию ионов СВ регистрируется и в долине р. Утулик, о чем свидетельствует наличие в отдельные периоды в СВ гид-

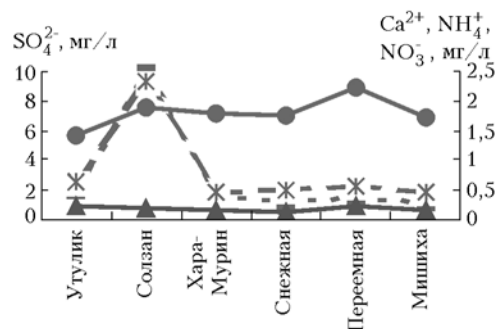


Рис. 3. Содержание ионов в снеговой воде в бассейнах рек Южного Байкала: —■— SO_4^{2-} , —*— Ca^{2+} , —▲— NH_4^+ , —●— NO_3^-

Остановимся подробнее на динамике концентраций основных кислотообразующих компонентов – сульфатов и нитратов. Как видно из рис. 3, на запад и на восток от р. Солзан по мере удаления от БЦБК концентрации ионов SO_4^{2-} в СВ снижаются, концентрации же ионов NO_3^- изменяются незначительно, и только в бассейне р. Переемной отмечено их небольшое повышение. Аналогично варьирует и относительное содержание сульфатов, нитратов и ионов водорода (см. табл. 1).

Таблица 1

Изменение относительного состава СВ в бассейне притоков Южного Байкала

Год	Место отбора	SO_4^{2-}	NO_3^-	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	К/А
		%–экв.							
1997	р. Солзан	37,4	5,7	21,2	19,4	2	0,1	6,5	1,0
1999	»	20,6	11,2	8,5	22,4	8	0,5	1,8	1,5
2001	»	25,3	5,0	23,6	20,2	1,8	0	5,2	1,5
2002	»	38,8	1,9	29,1	12,8	1	0	20,6	1,1
1997	р. Переемная	20,2	22,6	5,3	21,3	6,0	14,0	0,9	0,9
1999	»	20,1	26,7	5,8	23,2	5,0	5,3	0,8	0,8
2001	»	25,5	28,0	2,8	24,2	4,8	5,8	0,8	0,7
2002	»	25,5	28,0	6,8	19,1	3,6	10,4	0,9	0,7

В СВ долины р. Солзан доля сульфатов составляет в среднем 30%-экв., нитратов – около 6%-экв. В бассейне р. Снежная их величины уже достаточно близки, в среднем 22 и 24%-экв. соответственно.

Далее на восток в бассейнах рек Переемная и Мишиха доля нитратного азота увеличивается до 26–28%-экв., т.е. здесь преобладающим анионом является нитрат (см. табл. 1). Расчет отношений эквивалентных концентраций $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ также подтвердил значимость вклада нитратов в кислотность СВ в районе Хара-Мурин – Мишиха. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение этого отношения по мере удаления от источника сульфатного загрязнения – от 6,9 в районе р. Солзан до 0,8 в районе р. Переемной (см. табл. 1). Уменьшение отношения

$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ отмечается и в некоторых странах Восточной Азии, что обусловлено ростом скорости эмиссии NO_x и увеличения концентраций нитратов в осадках [10]. В настоящее время уровень концентраций нитратов в районе исследования, в частности в СВ долины р. Переемной, достаточно высок (2,23 мг/л) и приближается к таковым в г. Иркутске в 1999–2002 гг. (2,29 мг/л).

Межгодовые изменения суммы ионов и концентраций отдельных компонентов в СВ наиболее выражены в долинах рр. Солзан (7,9–55,9 мг/л) и Утулик (4,4–7,3 мг/л), что, скорее всего, связано с изменениями объемов выбросов загрязняющих веществ ЦБК и ТЭЦ г. Байкальска и особенностями метеорологических условий каждого конкретного года. В СВ бассейнов других рек суммы ионов невы-

соки (см. рис. 2), и их колебания в разные годы не превышали 1–1,5 мг/л.

Величины накопления подкисляющих компонентов в снежном покрове в бассейнах рек также зависят от их расположения по отношению к г. Байкальску. Наиболее высокое накопление сульфатов зарегистрировано в долине р. Солзан (табл. 2), но кислотная нагрузка здесь незначительна, поскольку накопление нейтрализующих катионов кальция (0,29 т/км²) и натрия (0,43 т/км²) также высоко. По мере удаления от г. Байкальска накопление сульфатов в снеге снижается в 4,5–8 раз. Одновременно увеличивается накопление нитратного азота и ионов водорода (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Поступление из атмосферы сульфатной серы, нитратного азота и ионов водорода, т/км²

Станция	SO ₄ ²⁻ (S)		NO ₃ ⁻ (N)		H ⁺
	Зима	Год	Зима	Год	
Байкальск* [12]	1,24	3,86	0,07	0,32	0,00003
Хамар-Дабан* [4,12]	0,39	1,2	0,04	0,18	0,003
Утулик	0,07	0,23	0,04	0,17	0,00053
Солзан	0,40	1,23	0,06	0,26	0,00007
Хара-Мурин	0,09	0,28	0,07	0,32	0,0018
Снежная	0,06	0,18	0,06	0,26	0,0015
Переемная	0,07	0,21	0,07	0,34	0,0013
Мишиха	0,05	0,16	0,05	0,25	0,0015

* 1980–1986 гг.

Анализ многолетних данных показал, что максимальное поступление сульфатной серы и нитратного азота в районе г. Байкальска и ст. Хамар-Дабан наблюдалось в 80-е гг. [11, 12]. В последнее время в связи с проведением природоохранных мероприятий на БЦБК и ТЭЦ г. Байкальска наблюдается улучшение экологической ситуации, в частности потоки серы из атмосферы в районе р. Солзан уменьшились в 3 раза, азота – в 1,2 раза (см. табл. 2). В долинах других рек ситуация несколько другая: потоки серы из атмосферы снизились в 4–8 раз, азота – возросли. Наибольшее увеличение (в 1,9 раза) поступления азота наблюдается в районе р. Переемной, бассейн которой находится на пути основного переноса воздушных масс по долине р. Ангары. Очевидно, рост осаднения нитратов обусловлен повышением содержания в атмосфере оксидов азота. Это, вероятно, происходит в результате переноса их со стороны промышленных комплексов Приангарья или влияния выбросов автотранспорта, проходящего по близлежащей магистрали. Не исключено, что в исследуемом районе благодаря большому количеству осадков ощущается рост содержания оксидов азота в атмосфере на глобальном уровне. Так, с 1975 по 2000 г. мировая эмиссия NO в атмосферу увеличилась на 50, а SO₂ только на 25% [13]. Увеличение осаднения нитратов с осадками отмечают и исследователи в европейской части России [14]. Максимальное накопление ионов H⁺ отмечено в снежном покрове долины р. Хара-Мурин (см. табл. 2).

На основе полученных результатов рассмотрена возможность закисления СВ в долинах рек юго-восточного побережья оз. Байкал. Для этого были рассчитаны отношения эквивалентных концентраций катионов ($K = (Ca^{2+} + Mg^{2+} + NH_4^+ + Na^+)$) и анионов ($A = (SO_4^{2-} + NO_3^-)$). Хлорид-ионы и ионы калия ввиду их низкого содержания в расчет не принимались. При отношениях K/A,

равных или более 1, происходит полная нейтрализация кислотности анионов сильных кислот в СВ и, следовательно, угрозы закисления поверхностных вод и почв при взаимодействии с тальми СВ не существует.

Расчеты показали, что наиболее благоприятная ситуация в этом отношении сложилась в бассейнах рр. Солзан и Утулик, отношение K/A здесь в среднем выше 1, а величина pH изменяется от 5,3 до 7,4. В бассейнах остальных рек величина pH осадков колеблется от 4,6 до 5,5, а отношения ионов изменяются от 0,6 до 0,9 (см. табл. 1), т.е. полной нейтрализации кислотности анионов в СВ не происходит. Установлено, что закислению подвержены СВ с низкой минерализацией.

Анализ межгодовой динамики эквивалентных отношений ионов показал, что с 1997 по 2002 г. в районе рек Хара-Мурин – Мишиха наблюдается уменьшение среднего отношения K/A, т.е. избыточная кислотность все больше остается не до конца нейтрализованной. В бассейне р. Переемной отношение K/A снизилось от 0,9 до 0,7 (см. табл. 1), т.е. в этом районе риск подкисления поверхностных вод постепенно повышается.

Химический состав речной воды

Реки, стекающие с северо-западного склона Хамар-Дабана, характеризуются близкими природными условиями формирования (горные ландшафты, промывной водный режим, высокое увлажнение), но различаются составом подстилающих горных пород на их водосборных бассейнах и химическим составом поступающих атмосферных осадков. Притоки Южного Байкала имеют низкую минерализацию воды, которая в зависимости от величины речного стока изменяется от 14 до 110 мг/л. Внутригодовые изменения концентрации отдельных ионов и суммарного их содержания в водах рек однотипны и определяются динамикой их водности [2].

Наибольшая минерализация наблюдается в водах р. Утулик (рис. 4), что связано с распространением на территории ее водосборного бассейна карбонатных пород [5], наименьшая – р. Переемной, бассейн которой сложен кислыми силикатными породами и характеризуется аномально высокой увлажненностью [15, 16].

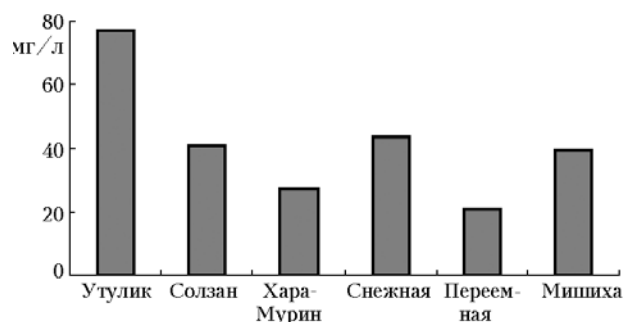


Рис. 4. Среднегодовая сумма ионов в воде рек Южного Байкала, 2002 г.

По составу главных ионов воды изучаемых рек относятся к гидрокарбонатному классу, группе кальция, и только воды р. Переемной могут изменять гидрокарбонатный класс на сульфатный. Неустойчивый характер состава вод этой реки обусловлен крайне низкой минерализацией (14–28 мг/л), в результате чего даже незначительное изме-

нение в содержании отдельных ионов вызывает смену класса воды [1, 16].

Анализ многолетних результатов исследований химического состава вод изучаемых притоков в современный период и сопоставление их с данными 1950-х гг. [16] показали, что относительный состав ионов в речных водах изменился: увеличилось содержание сульфатов, снизилось – гидрокарбонатов и кальция (рис. 5).

Аналогичные нарушения химического состава поверхностных вод, обусловленные высоким поступлением на поверхность земли подкисляющих компонентов в составе атмосферных осадков, наблюдаются и в других регионах России и мира [17–19]. Как отмечено выше, в бассейне р. Солзан СВ имеют щелочную реакцию, и поступление их в русло не вызывает подкисления речных вод. Однако повышенное поступление сульфатов на водосборную территорию приводит к накоплению их в почвах [20] и, как следствие, к увеличению их стока и повышению концентрации в водах р. Солзан (рис. 5).

Повышение концентрации сульфатов и изменение относительного состава ионов в воде р. Утулик также можно объяснить поступлением SO_4^{2-} с водосбора. Подкисления воды в реке не происходит, поскольку слагающие ее водосборный бассейн карбонатные породы обеспечивают эффективную нейтрализацию кислотных компонентов СВ при формировании стока.

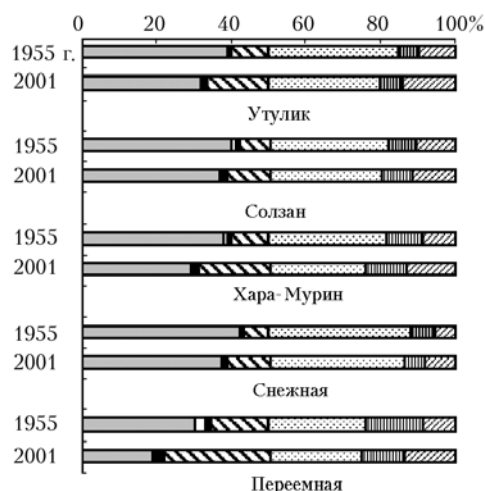


Рис. 5. Относительный ионный состав речных вод Южного Байкала:

Иные условия формирования стока рр. Хара-Мурин, Снежная, Переемная и Мишиха, питание которых по сравнению с рр. Солзан и Утулик осуществляется осадками с более низкой минерализацией и повышенной кислотностью. Кроме того, распространение на их водосборах кислых пород не обеспечивает нейтрализации СВ. В результате в период снеготаяния величина pH речных вод заметно снижается. Наименьшие ее значения отмечены в р. Хара-Мурин (5,7), где ранее она не опускалась ниже 6,0 [15]. При смешении кислых СВ с маломинерализованными речными водами в этих реках наблюдается сдвиг сложившегося ионного равновесия (см. рис. 5).

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что химический состав поверхностных вод в районе

северо-западного склона хр. Хамар-Дабан в значительной степени определяется составом атмосферных осадков. В бассейнах рр. Солзан и Утулик поступающие на водосборную территорию кислотные компоненты полностью нейтрализуются и, как следствие, исключается угроза закисления поверхностных вод.

При продвижении на восток в районе между реками Хара-Мурин и Мишиха влияние промышленных выбросов уменьшается. Снижаются минерализация СВ и величина pH. В составе СВ наблюдается постоянная нехватка катионов, что обуславливает неполную нейтрализацию суммарной кислотности сульфатов и нитратов. Создается реальная угроза закисления поверхностных вод во время снеготаяния, о чем свидетельствует сдвиг баланса основных ионов в речных водах в сторону повышения доли сульфатов и снижения доли гидрокарбонатов и кальция. Установлено, что закислению наиболее подвержены маломинерализованные, с низкой буферной емкостью снеговые и поверхностные воды.

1. Сороковикова Л.М., Синюкович В.Н., Коровякова И.В., Башенхаева Н.В., Голобокова Л.П., Чубаров М.П. Особенности гидрохимического режима рек бассейна Южного Байкала в условиях повышенного увлажнения // Геогр. и природ. ресурсы. 2001. № 4. С. 54–59.
2. Сороковикова Л.М., Синюкович В.Н., Коровякова И.В., Голобокова Л.П., Погодаева Т.В., Нецветаева О.Г. Формирование химического состава воды притоков Южного Байкала в современных условиях // Геогр. и природ. ресурсы. 2002. № 4. С. 52–57.
3. Кокорин А.О., Политов С.В. Поступление загрязняющих веществ из атмосферы с осадками в Южном Прибайкалье // Метеорол. и гидрол. 1991. № 1. С. 48–54.
4. Оболкин В.А., Ходжер Т.В., Анохин Ю.А., Прохорова Т.А. Кислотность атмосферных выпадений в регионе Байкала // Метеорол. и гидрол. 1991. № 1. С. 55–60.
5. Мартынов В.П. Почвы горного Прибайкалья. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1965. 165 с.
6. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под редакцией А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 471 с.
7. Барам Г.И., Верецагин А.Л., Голобокова Л.П. Микроколочная высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // Ж. анал. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 962–965.
8. Ходжер Т.В. Химический состав атмосферных осадков // Экология Южного Байкала. Иркутск, 1983. С. 44–50.
9. Ходжер Т.В. Поступление веществ из атмосферы в районе Прибайкалья и их роль в химическом балансе оз. Байкал: Автореф. дис. ... канд. географ. наук. Л.: ГГО, 1987. 22 с.
10. Takahashi A., Fujita S. Long-term in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in western Japan // Atmos. Environ. 2000. V. 34. P. 4551–4555.
11. Валикова В.И., Матвеев А.А. Чебаненко Б.Б. Поступление некоторых веществ с атмосферными осадками в регионе озера Байкал // Совершенствование регионального мониторинга состояния озера Байкал. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 58–66.
12. Оболкин В.А., Ходжер Т.В. Годовое поступление из атмосферы сульфатов и минерального азота в регионе оз. Байкал // Метеорол. и гидрол. 1990. № 7. С. 71–76.
13. Galloway J.N. Acidification of the world: natural and anthropogenic // Water, Air and Soil Pollut. 2001. V. 130. № 1/4. P. 17–24.
14. Lavrinenko R. Seasonal trends of N compound concentrations and wet deposition: Abstract // Acid rain 2000. 6-th Int. Conf. on Acidic Deposition. Tsukuba, Dec. 2000. Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 79.
15. Синюкович В.Н., Троицкая Е.С. Средний сток рек байкальской котловины и его определение при недостаточности наблюдений // Геогр. и природ. ресурсы. 2000. № 4. С. 60–64.

16. *Вотинцев К.К., Глазунов И.В., Толмачева А.П.* Гидрохимия рек бассейна озера Байкал. М.: Наука, 1965. 495 с.
17. *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. Т. 23. № 5. С. 556–564.
18. *Acidic deposition and aquatic ecosystems. Regional case studies /* Ed. D.F. Charles. Springer-Verlag, 1991. 747 p.
19. *Monteith D.T., Evans C.D., Patrick S.* Monitoring acid waters in the UK: 1988–1998 trends // *Water, Air, and Soil Pollut.* 2001. V. 130. N 1/4. P. 1307–1312.
20. *Массель Г.И., Швец М.М.* Характер распространения и накопления химических элементов в почвах пихтовых лесов байкальских склонов Хамар-Дабана, подвергающихся техногенному воздействию // Проблемы экологии лесов Прибайкалья. Иркутск: СИФИБР, 1991. С. 21–34.

L.M. Sorokovikova, O.G. Netsvetaeva, I.V. Tomberg, T.V. Khodzher, T.V. Pogodaeva. **Effect of atmospheric precipitation on the chemical composition of river waters in the South Baikal region.**

The results of study of the chemical composition of snow cover and river waters in the region of South Baikal are discussed. It has been determined that there is no full neutralization of acidity of anions of strong acids in snow waters of basins of some rivers. In the many-year aspect, pH of snow waters is gradually lowering, which is a real threat of acidification of surface waters. It is shown that natural balance of ions in river waters disturbs, the concentration of sulfates in their composition increases, while the concentration of hydrocarbonates and calcium decreases.