



В.Т. Комов

**ПРИЧИНЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ
АНТРОПОГЕННОГО
ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР**

Курс лекций

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина
Учебно-научный центр



В.Т. Комов

**Причины и последствия
АНТРОПОГЕННОГО
ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР**

Курс лекций

Борок 2007

УДК 574.47+504.7.05:504.37.054
ББК 26.222
К 63

Рецензенты:

Член-корреспондент РАН, доктор биологических наук,
профессор *Н.Н. Немова*,
кандидат биологических наук *А.Г. Лапиров*

Ответственный редактор:

доктор биологических наук *Крылов Александр Витальевич*

Издание рекомендовано к печати Ученым советом ИБВВ РАН

Комов В. Т.

К 63 **ПРИЧИНЫ И ПОСЛЕДСТВИЯ АНТРОПОГЕННОГО ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР**

Курс лекций. – Нижний Новгород: Вектор-Тис, 2007. – 112 с.

ISBN 978-5-93126-121-8

Основу издания составили результаты современных исследований в гидрохимии, экологии, токсикологии по проблеме влияния кислотных атмосферных выпадений на экосистемы озер. Учебное пособие предназначено для студентов ВУЗов биологического, экологического и природоохранного профиля старших курсов обучения и апробировано на кафедре Экологии и Наук о Земле Международного Университета Природы, Общества и Человека, г. Дубна, Московская область .

УДК 574.47+504.7.05:504.37.054

ББК 26.222

Введение

Из огромного количества физико-химических факторов, влияющих на жизнедеятельность пресноводных организмов, можно выделить сравнительно небольшое число тех, которые имеют ведущее экологическое значение. К таким факторам относится химический состав воды и, в частности, концентрация водородных ионов. Величина pH в пресных водах нестабильна даже в одном и том же водоеме в течение года и происходящие изменения этого показателя могут оказывать сильное влияние на биологические процессы. Летом, в дневные часы, когда фотосинтез достигает максимума, концентрация водородных ионов в воде снижается в десятки и сотни раз. Поступление в водоем в это время незначительного количества солей аммония, например с дождевым стоком с полей, может послужить причиной летнего замора. Так как ионы аммония при высоких значениях pH воды переходят в более токсичную форму (NH_3), способную легко проходить через клеточные мембраны. Зимой, когда преобладают процессы разложения органического вещества с образованием углекислого газа и органических кислот, наблюдается снижение уровня pH воды. В крупных водоемах такие колебания значений pH находятся в пределах нормального существования большинства гидробионтов, 6.5–8.5, что отражено в российских и зарубежных нормативных документах, регламентирующих качество поверхностных вод. Небольшие по размеру водоемы могут проявлять значительную вариабельность этого показателя.

Степень закисления поверхностных вод определяется двумя факторами: чувствительностью водоемов региона к кислотному воздействию и количеством кислотного реагента природного или антропогенного происхождения.

Диапазон изменений уровня pH или чувствительность водоема к закислению зависит от буферной емкости воды. В пресных водах севера России карбонатно-бикарбонатная буферная система является основной. В этой буферной системе угольная кислота находится в обратимом равновесии с газовой и водной фазами. Поскольку парциальное давление углекислого газа в атмосфере относительно постоянно, эффективность бикарбонатной системы зависит от содержания бикарбонатов, концентрация которых в свою очередь определяется количеством растворенных солей щелочноземельных (кальций и магний) и щелочных (натрий и калий) металлов. Поэтому наиболее сильные из-

менения уровней pH наблюдаются в слабо минерализованных водоемах, где атмосферные осадки на водосборах не претерпевают существенных изменений. Как правило, это озера, расположенные на скальных породах, верховых болотах, сильно выветренных геологических структурах осадочного происхождения, а процесс закисления принято рассматривать, как титрование раствора солей бикарбоната сильной кислотой.

Последствия снижения уровня pH воды проявляются в изменении структуры сообществ гидробионтов, которое, в свою очередь, может иметь экономическое и социальное значение.

Снижение уровня pH воды и его последствия в настоящем пособии показано на примере озер Северо-Запада Европейской территории России.

Вопросы

1. Какие химические показатели воды рек и озер подлежат нормированию?
2. Какие катионы и анионы в поверхностных водах являются основными?
3. Для чего необходимо нормирование качества поверхностных вод?

Рекомендуемая литература

- Баранов И.В. Лимнологические типы озер СССР. Л., 1962. 276 с.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. 1999. ВНИРО. Москва. 304 с.
- EIFAC. European inland fisheries advisory commisiom. Techn. Paper, Rome, 1969. N 4, p.1-18.
- EPA. A Review of the EPA red book: Qwality criteria for water. Bethesda MD. 1979. 313 p.
- Henriksen A. Acidification of freshwaters – a large scal titration // Ecological impact of acid precipitation. Proceedings of on international conference, Sandefjord, Norway, March 1980, pp. 68-74.

Лекция 1

ИСТОРИЯ ВОПРОСА

В настоящей главе в качестве исключения оставлены ссылки на первоисточники с той целью, чтобы читатель сам смог в полном объеме ознакомиться с интересующим его разделом.

Исследование феномена кислотных атмосферных осадков и их влияния на окружающую среду насчитывает не одно столетие и представляет собой сложную, до конца не изученную проблему, затрагивающую несколько научных дисциплин не только естественного, но и гуманитарного характера, и на решение которой направлены усилия многих стран Европы и Северной Америки. Особое положение России заключается в том, что при всей очевидности существования проблемы, подтвержденной научными работами и участием России (а раньше СССР) в международных конвенциях, ни масштабы закисления поверхностных вод на территории нашей страны, ни причинно-следственные связи между силой кислотного воздействия и характером реакции водных организмов не имеют ясного описания. Не претендуя на полноту изложения материала, следует осветить основные моменты возникновения проблемы кислотных дождей.

В 1852 г. Роберт Смит опубликовал данные по химическому составу дождей, выпадавших вокруг и внутри города Манчестер в Англии. Анализируя полученные результаты, автор выделяет три зоны загрязнения воздуха: с карбонатом аммония на удаленных от города полях, с сульфатом аммония в пригородах и с серной кислотой в самом Манчестере. Кроме того, им особо подчеркивалась способность атмосферной серной кислоты вызывать коррозию металлов и выцветание красок текстиля. Двадцать лет спустя, в своей знаменательной книге “Воздух и дождь: Начало химической климатологии”, Р. Смит (1872) впервые употребил термин “кислотный дождь” и сформулировал основные принципы нашего настоящего понимания феномена кислотных атмосферных осадков. На основании детальных исследований, проведенных в Англии, Шотландии и Германии, Р. Смит показал, что химический состав атмосферных осадков зависит от таких факторов, как количество сжигаемого угля, разложение органического вещества, преобладающие направления атмосферного переноса, удаленность от моря, частота выпадений дождя и снега. Им отмечено повреждающее действие кислотных атмосферных осадков на растения и

указано на выпадение мышьяка, меди и других металлов в промышленных районах. Несмотря на то, что первые упоминания о “серных и кислотных” выпадениях, источником которых был процесс производства металлов, и негативном их действии на окружающую среду относятся к XVII–XVIII векам (Cowlin, 1982), а первый закон, направленный на борьбу с “неприятным дымом, появляющимся в результате сжигания угля” издан английской королевой Елизаветой I в XVII веке (Трансграничное загрязнение воздуха, 1988), работы Р. Смита представляли собой первый систематизированный анализ причинно-следственных связей хозяйственной деятельности, загрязнения атмосферы и негативного эффекта кислотных дождей. Внимание к его работам было проявлено только 100 лет спустя после их публикации.

Следующим этапом в хронологии исследования кислотных дождей была чисто научная разработка – датский химик Серенсен в 1909 г. предложил шкалу pH для характеристики кислотности водных растворов. Понятие кислотности раствора приобрело реальную количественную значимость и удобную в употреблении меру, успешное использование которой в практических целях существенно продвинуло изучение кислотного воздействия на живые организмы. В 1911 г. показано отсутствие различий в негативном действии кислотных дождей и разбавленной серной кислоты на рост растений, прорастание семян, процессов нитрификации, аммонификации и азотфиксации в почвах (Gorham, 1980). В начале 1920-х годов в Норвегии показан токсический эффект закисления на форель (Dahl, 1927) и численность популяций атлантического лосося (Jensen, Snekvik, 1972), а в 1926 г. в Швеции предлагается использовать известняк на рыбопроизводных заводах для улучшения качества воды (нейтрализации кислотности) (Sunde, 1926). Для характеристики ацидных водоемов вводится термины “ацидотрофные” и “дистрофные” озера (Thinemann, 1925; Naumann, 1932). К этому времени в США и Европе осуществлено детальное изучение химического состава атмосферных осадков на приемлемом и в наши дни методическом уровне (MacIntyre, Young, 1923; Conway, 1942). Однако основные исследования, проведенные до 50-х годов, были посвящены главным образом проблемам некроза листьев, верхушечному усыханию деревьев и гибели растений – серьезному видимому ущербу, вызванному высокой концентрацией загрязнителей воздуха, что в наши дни происходит довольно редко.

Научные разработки в России, а затем и в СССР, в первой половине XX века были созвучны зарубежным. Начиная с 1910 г., имеются данные по атмосферным выпадениям сульфатов и других ионов в промышленных районах и на значительном расстоянии от источников эмиссии (Витынь, 1911; Бурксер, Федорова, 1949). В 1920–30 годах проведены сравнительно-лимнологические исследования болотных озер с разным уровнем pH, описан химический состав воды кислотных озер ($\text{pH} < 5.0$), впервые был показан сульфатный класс воды в кислотных водоемах, отмечено уменьшение разнообразия фауны и флоры, которое объяснялось токсическим действием высоких концентраций ионов водорода (Скадовский и др., 1928; Степанова, 1932). Сульфатный класс вод, низкая минерализация и низкое содержание биогенных элементов (азот и фосфор) отмечались и при последующем изучении кислотных озер (Алекин, 1948; Баранов, 1961; Харкевич, 1970). Впервые упоминается об обедненном составе ихтиофауны озер с низкими значениями pH воды, указывается на исключительную устойчивость окуны к кислотным условиям (Гриб, Степанова, 1943).

Послевоенный период характерен бурным развитием исследований атмосферных процессов. В это время создается широкомасштабная сеть станций (национальных и международных) по контролю химического состава атмосферных выпадений в Европе (Egner et al., 1955). 1957 г. прошел как Международный геофизический год, в течение которого химический состав атмосферных выпадений координировано анализировался в Европе, Советском Союзе и США; показано, что кислотные дожди не только усиливают вымывание катионов из почв и геологических пород, а, следовательно, влияют на химический состав воды рек, озер и болот, но и вызывают воспалительные явления дыхательных органов у людей (Gorham, 1958, 1961). Интенсивный рост промышленного производства и электроэнергетики имел следствием строительство промышленных гигантов с 200–300-метровыми дымоотводными трубами, переводя проблему загрязнения атмосферы из региональной в глобальную за счет эмиссии газообразных отходов в более высокие слои атмосферы, что обеспечивало перенос кислотообразующих окислов серы, количество которых в 1950–1970 годах в мире утроилось, на сотни и тысячи км (Трансграничное загрязнение воздуха, 1988). В Советском Союзе в 1956 г. вводится в строй крупнейший в Европе металлургический комбинат в Череповце, а структура топливно-энергетического комплекса страны в целом начинает

претерпевать изменения в пользу экологически более чистых по сравнению с углем энергоносителей – нефти и, в основном, газа. Однако объемы используемого природного ископаемого топлива столь велики, что улучшение ситуации мало вероятно, о чем свидетельствуют результаты анализов химического состава атмосферных осадков (Дроздова и др., 1964). Ограниченный доступ к метеорологической информации (гриф “Для служебного пользования”) в это время не способствует объективной оценке сложившейся экологической ситуации.

В послевоенный период, в 1940–1960 годах, исследования болотных озер, кислотных в том числе, наиболее интенсивно проводятся на северо-западе Европейской территории. Однако основное внимание уделяется изучению “дистрофии”, степень которой определялась главным образом по уровню гумификации (Салазкин, 1976). Детальный обзор работ по гумифицированным озерам СССР сделан И.Н. Андронниковой (Андронникова, 1973).

С конца 1970-х годов гидробиологические исследования кислотных водоемов в СССР стали непопулярны, немногочисленные работы относятся к водоемам Карелии (Абакумов и др., 1985). Вместе с тем начинает развиваться эколого-физиологическое направление (Виноградов, 1979; Виноградов, Комов, 1985).

С середины 80-х годов исследование проблемы закисления в России и в странах Балтии проводятся на севере и северо-западе СССР: Кольский полуостров, Карелия, Архангельская и Вологодская области, Эстония (Абакумов и др., 1985; Андронникова, 1996; Ильяшук, 1994; Кангур, 1987; Комов, Лазарева, 1994; Комов, Степанова, 1994; Лазарева, 1991, 1993, 1994; Лозовик и др., 1991; Моисеенко, 2000; Тимм и др., 1991; Komov et al., 1997; Яковлев, 1997).

К началу 70-х годов прошлого века накоплен довольно обширный фактологический материал, разрозненный по отдельным направлениям исследований: технология высокотемпературных процессов в промышленности, химия атмосферных осадков, геохимия, лимнология, ихтиология. Конкретный вред для ихтиофауны от кислотных дождей доказан как для рек и озер Канады (Beamish, Harvey, 1972), так и Скандинавии (Hultberg, Stenson, 1970; Jensen, Snekvik, 1972), причем в Норвегии были серьезно затронуты экономические интересы: драматически резко сократилась численность популяций важных промысловых видов – лосося и форели. Это обстоятельство послужило мощ-

ным импульсом для интеграции и консолидации научных исследований, и разработки практических мер по оздоровлению окружающей среды. В 1972 г. в Стокгольме проводится международная конференция под эгидой ООН “Трансграничное загрязнение по воздуху: Воздействие серы в воздухе и осадках на окружающую среду”, отметившая негативное действие кислотных атмосферных осадков на экосистемы и тем самым окончательно сформулировала проблему кислотных дождей (UN Conference, 1972). Впоследствии начинается регулярную работу постоянная комиссия ООН при Экономическом совете по Европе с активным участием в ней Советского Союза. В том же году Норвегией был инициирован междисциплинарный и, по сути, международный проект “Кислотные осадки: Эффект воздействия на леса и рыбу”, завершившийся в 1979 г. и стоивший Норвегии 15 млн. долларов. Конвенцией 1979 г. закреплена политика мер по сокращению выбросов кислотообразующих соединений серы, которая была поддержана Советским Союзом, несмотря на явную экономическую невыгодность. Сейчас можно констатировать как факт, что реализация сокращений выбросов в атмосферу соединений серы на 30% (впоследствии – 50%) в СССР, а затем в России, была осуществлена в основном не за счет модернизации очистных сооружений, а в результате падения промышленного производства. Объем выбросов SO₂ в атмосферу российскими предприятиями только на Европейской части страны снизился с 7 млн. тонн в 1980 г., до 4 млн. тонн в 1991 г., что, однако, больше, чем эмиссия окислов серы в любой другой европейской стране (ЕЭК, 1993). В результате такого уровня загрязнения атмосферы антропогенно закисленные озера с pH воды 5.0 и ниже представляют собой неотъемлемый элемент природно-ландшафтных комплексов северо-запада России на территории 150 000 км² (Комов и др., 1997).

В настоящее время существует обширная научная литература, описывающая воздействие атмосферного кислотного загрязнения на растительность, почву и поверхностные воды. Однако сделанные обзоры подчеркивают недостаток фактологической и аналитической информации, которая проясняла бы сложность и вариабельность причинно-следственных связей (Трансграничное загрязнение воздуха, 1988). Наиболее актуально эти проблемы стоят при анализе состояния российских водоемов.

Вопросы

1. Почему атмосферное выпадение кислот привлекало внимание исследователей?
2. Какие негативные эффекты кислотных атмосферных осадков были установлены до XX века?
3. Какие негативные эффекты кислотных атмосферных осадков были установлены в XX веке?
4. Сформулируйте основные исторические этапы изучения кислотных атмосферных осадков.
5. Где на территории Советского Союза (России) изучались последствия кислотных дождей? В чем заключались эти исследования?

Рекомендуемая литература

- Салазкин А.А. Основные типы озер гумидной зоны и их биологопродукционная характеристика. Л., ГосНИОРХ, 1976, 194 с.
- Скадовский С.Н. Физико-химический режим Петровских озер. Общее заключение // Зоол. журнал. 1933. Т.12. Вып.3. стр. 3- 34.
- Скадовский С.Н, Щербаков А, Винберг Г.Г. Предварительное сообщение о результатах гидробиологического и физико-химического исследования Петровских озер Тверской губернии // В кн.: Применение методов физической химии к изучению биологии пресных вод. М., Гос. университет здравоохранения, 1928, стр. 215-239.
- Степанова В.С. Гидробиологические исследования Сяберских озер Лужского округа// Тр. Ленинградского общества естествоиспытателей. 1932. Т. LXI, Вып 1-2, стр. 168-220.
- Харкевич Н.С. Гидрохимическая характеристика ацидотрофных озер южной Карелии// В кн. : Водные ресурсы Карелии и пути их использования. Петрозаводск. 1970., стр. 306-314.
- Cowling E.B. An Historical Perspective on Acid Precipitation // Acid rain/Fisheries., R. Johnson,(ed), Bethesda, MD, USA, 1982, pp. 15-32.
- United Nations Conference on the Human Environment: Air Pollution Across National Boundaries. The impact on the environment of sulfur in air and precipitation. Norstadt and Sons, Stockholm. 1972. 97 p.

Лекция 2

ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ЗАКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Защисление рек и озер (увеличение концентрации ионов водорода) может быть вызвано несколькими причинами, которые выделяются в две группы: природного и антропогенного характера. Антропогенное защисление поверхностных вод во временном аспекте протекает довольно стремительно (годы и десятилетия) и носит более жесткий характер, по сравнению с большинством природных причин. Несмотря на одинаковый результат (снижение уровня pH воды) каждая причина находит конкретное отражение в особенностях химического состава поверхностных вод. Литературные данные позволяют выделить следующие причины защисления поверхностных вод.

Защисление водоемов в результате природных процессов

1. Заболачивание дренируемого бассейна, сопровождающееся увеличением поступления в озера органических кислот, которые в этом случае доминируют над минеральными. Масштабы этого влияния особенно велики в России, где до 16% территории представляют собой болота и заболоченные леса. Для некоторых областей этот показатель еще выше. Вместе с тем, воздействие болотных вод носит умеренный характер, определяемый изменением pH воды рек и озер до уровней не ниже 5.0–5.5, о чем свидетельствуют результаты палеолимнологических исследований ацидных в настоящее время озер, которые испытывали влияние заболачивания в доиндустриальный период и не имели значения pH воды ниже, чем 5.2.

2. Занос морских солей и ионообменные процессы (Na^+/H^+) в почвах и геологических породах на водосборе, сопровождающиеся образованием повышенных концентраций ионов водорода и хлора, что характерно для регионов, близко расположенных к морскому побережью, как, например, в на заболоченных территориях Флориды, США. При этом отмечаются высокие величины отношения Cl^-/Na^+ в воде. Защисление такого типа территориально ограничено, и не известно для приморских районов России.

3. Вулканическая активность регионального характера приводит к сильной, до $\text{pH} = 1$, ацидификации даже высоко минерализованных водоемов. Защисление поверхностных вод в зонах вулканической дея-

тельности существенно менее масштабно по сравнению с другими путями природной ацидификации.

Антропогенная ацидификация водоемов.

1. Наиболее значимой причиной антропогенной ацидификации рек и озер в настоящее время является атмосферное выпадение кислотобразующих соединений серы и азота. Закисление поверхностных вод считается возможным при уровне выпадения сульфатов, превышающем 1.5 г/м^2 в год. Превышение этого уровня характерно для большей части европейской территории России. В воде подверженных такому влиянию рек и озер сульфаты доминируют над другими анионами, повышается содержание растворенных форм тяжелых металлов и алюминия.

2. Вымывание соединений серы из пород и отвалов горных выработок (в основном пиритов) приводит к накоплению сульфатов в поверхностном стоке и в в воде озер в количествах, превышающих атмосферное поступление. Количество сульфатов столь велико, что уровень pH воды снижается даже в высокоминерализованных водоемах. Закисление такого рода носит локальный характер.

3. Нерациональное отношение к окружающей среде. Нерациональное землепользование (интенсивные вырубки, уничтожение растительного покрова) стимулирует закисление почв и поверхностных вод. Высокое содержание нитратов служит показателем нарушений экосистем на водосборе. Мелиоративные работы на торфяниках существенно снижают уровень болотных вод, в результате чего создаются аэробные условия, благоприятные для окисления серы, находящейся в связанном состоянии в растительных остатках. Сульфаты, образовавшиеся в результате окисления, растворяются атмосферной влагой и в больших количествах поступают в открытые водоемы. В районах интенсивного животноводства с атмосферными осадками выпадает большое количество соединений аммония (одна корова в год выделяет около 700 кг аммиака). Соединения аммония, попадающие в водоем таким путем, характеризуются как физиологически кислые. Закисление такого происхождения ограничено по времени.

Таким образом, снижение уровня pH воды рек и озер может быть результатом природных процессов, антропогенного воздействия или комплексного влияния.

Вопросы

1. В чем сходство и в чем различие антропогенного закисления поверхностных вод и в результате природных процессов?
2. Приведите примеры закисления водоемов в результате природных процессов.
3. Приведите примеры антропогенного закисления водоемов.

Рекомендуемая литература

- Лукашов К. И., В.А.Ковалев, А.Л. Жуховицкая, А.А. Хомич, В.А. Генералова. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск. Наука и Техника. 1971, 284 с.
- Birks, H.J.B., J.M.Line, S.Juggins, A.C.Stevenson, C.J.F. ter Braak. Diatoms and pH reconstruction // *Palaeolimnology and lake acidification*. The Royal Society. London, 1990, pp. 37-52.
- Dedkova I., Erdman L., Grigoryan S., Galperin M., Assessment of airborne sulphur and nitrogen pollution of the Baltic Sea Area from European countries for 1987-1991//Rep. Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E), Moscow, 1993. 67 p.
- Gorham E., Bayley S.E., Schindler D.W. Ecological effects of acid deposition upon peatlands: a neglected field in "acid rain" research // *Can. J. Fish. Aquat. Sc.* 1984, Vol.41, N 8, pp. 1256-1268.
- Krug E.C. and Frink C.R. Acid rain on acid soil: a new perspective // *Science*, 1983, Vol. 221, N 4, pp. 520-525.
- LaZerte B.D. and Dillon P.J. Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario // *Can. J. Fish. Aquat. Sc.* 1984, Vol.41, N11, pp. 1664-1677.
- Marmorek D.R., Bernard D.P., Wedeles C.H.R., Sutherland G., Malanchuk J.A., Fallon W.E. A protocol for determining lake acidification pathways // *Water, Air and Soil Poll.* 1989, Vol.44, N 3/4, pp. 235-256.
- The Stockholm Conference on Acidification of the Environment. Report from the expert meetings. 21-24 June 1982//SCA/ MC/3 - Stockholm, 1982.
- Yoshimura S. Katanuma, a very strong acid-water lake on Volcano Katanuma, Miyagi prefecture, Japan// *Arch. Hydrobiol.* 1933. Vol.26. pp. 197-202.

Лекция 3.

КИСЛОТООБРАЗУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА. ФОРМИРОВАНИЕ, АТМОСФЕРНЫЙ ПЕРЕНОС И ВЫПАДЕНИЕ С ОСАДКАМИ

Содержание углекислого газа в атмосфере довольно постоянно. Растворяясь в атмосферной влаге, двуокись углерода может снижать уровень pH осадков до 5.6–5.7. Поэтому атмосферные осадки тысячами имели в основном нейтральную или слабокислую реакцию (из-за присутствия углекислоты), о чем свидетельствуют результаты исследований многолетних льдов Гренландии и Антарктиды. Отмечались лишь незначительные изменения величины pH (pH 5.5–7.6), связанные с вулканической активностью и пылевыми заносами. Интенсивное развитие промышленности при слабой эффективности очистки газообразных отходов производства привело к загрязнению атмосферы и, как следствие, снижению значений pH осадков.

Сжигание природных углеводородов (угля, нефти, газа и продуктов их переработки) сопровождается выбросами в атмосферу, кроме H_2O и CO_2 , больших количеств окислов серы и азота. При сжигании угля в атмосферу попадают в основном окислы серы. Высокотемпературные процессы сжигания нефти и нефтепродуктов сопровождаются образованием окислов азота. Газ – экологически самое чистое из всех сжигаемых природных ископаемых топливных средств – так же не свободен от примесей серы и азота,

В процессе использования серосодержащего сырья на металлургических заводах и тепловых станциях образуется двуокись серы SO_2 , незначительная часть которой (2–3%) окисляется еще в дымоотводной трубе до SO_3 , сорбирует влагу и выпадает в виде 5 M H_2SO_4 в окрестностях предприятий. Основная часть SO_2 , растворяясь в мельчайших каплях атмосферной влаги или на поверхности мелких частичек пыли и дыма, покрытых пленкой воды, образует H_2SO_3 , которая диссоциирует на H^+ , HSO_3^- и SO_3^{2-} . С пылью в атмосферу попадают ионы железа – катализаторы дальнейшего окисления сернистой кислоты до серной. Как бы мало железа ни находилось в атмосфере, через 30–60 минут окисление происходит полностью. К этому времени кислота может уже находиться в 100 км от источника выброса. Выброс топочных газов в более высокие слои атмосферы, благодаря постройке высоких дымоотводных труб (200 м и выше), способствует тому, что кислота с

воздушными массами перемещается на расстояния в сотни километров, переводя проблему загрязнения атмосферы из локальной в крупномасштабную. Установлено, что большая часть кислоты преодолевает расстояние около 1000 км от места выброса. Об этом свидетельствует наличие серы во льдах Гренландии, источником которой являются предприятия европейских государств. Уже не одно десятилетие в северном полушарии атмосферные осадки с величинами pH 4.0–5.0 выпадают на обширной территории Северной Америки и Европы.

В 1950–1970-х годах кислотность осадков на 60–70% определялась присутствием серной кислоты (преимущественно от сжигания угля) и на 20–30% – азотной кислоты (преимущественно в результате высокотемпературного сжигания нефтепродуктов, включая бензин и дизельное топливо). К концу прошлого столетия это соотношение в США и Европе выравнивается. Доля соляной и некоторых органических кислот значительно меньше и практически не влияет на величину pH осадков.

Выбросы кислотообразующих соединений в атмосферу являются показателем степени развития энергоемких процессов в стране и эффективности природоохранного законодательства. В начале 1980-х годов только с европейской части России в атмосферу поступало свыше 7 млн. тонн SO_2 . Еще около 5 млн. тонн приходилось на Украину, Беларусь, Молдавию и прибалтийские республики, что составляло 40–60% от общеевропейских выбросов. С началом перестройки в СССР связано усиление природоохранных мероприятий, иногда экономически очень дорогих. Как результат этих программ – наметилось устойчивое снижение загрязнения атмосферы. Однако развал СССР привел к драматическому падению промышленного производства и резкому снижению выбросов окислов серы в атмосферу даже без применения газоочистительного оборудования. В настоящее время с ЕТ России выбросы окислов серы не превышают 2 млн. тонн, что соизмеримо или ниже, чем в Великобритании, Польше, Чехии + Словакии, на Украине, достоверно ниже, чем в Германии.

Несколько иная ситуация складывается по окислам азота, устойчивый рост выбросов которых наблюдался вплоть до 1990 г., когда уровень составил 2 675 000 тонн. Загрязнение атмосферы окислами азота связано в первую очередь не с промышленным производством, а с работой двигателей внутреннего сгорания и дизельных установок.

Общий объем выбросов NO_x в регионе ЕЭК в 1980–2005 годах (в тыс. тонн NO₂ в год) (ЕЭК, 1993)

	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1993	1995*	2000*	2005*
Франция	1823	1701	1688	1645	1632	1615	1618	1630	1615	1772	1750	1810				
Россия	1734							2353	2358	2553	2675			2335	2330	2205
Украина						1059	1112	1095	1090	1065	1097	990	1088	1005	904	833
Велико- британия	2312	2242	2221	2234	2216	2327	2416	2544	2626	2717	2729		2603	2512	2023	1922
США	20900	20900	20000	19400	19800	19900	19100	19400	20000	19800	19600			19100		15600

* – Предполагаемые объемы

Общий объем выбросов SO₂ в регионе ЕЭК в 1980–2005 годах (в тыс. тонн SO₂ в год) (ЕЭК, 1993)

	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1993	1995	2000*	2005*
Франция	3338	2588	2490	2094	1866	1470	1342	1290	1226	1334	1260	1370				
Россия	7161							5622	5145	4677	4460	4211	4961*	4812*	4427	3985
													1870 ¹	1870 ¹		
Украина	3850					3464	3392	3264	3211	3073	2782	2538	2459	2073	1696	1358
Великобри- тания	4898	4436	4211	3861	3719	3724	3895	3898	3811	3719	3774		3510	3270	2552	2044
США	23400	22500	21200	20600	21500	21100	20900	20500	20600	20800	21200					14800

* – Предполагаемые объемы

¹ – Оценка

Если объем железнодорожных и речных перевозок за последнее десятилетие сократился, то парк автомобилей возрос. Поэтому 2.5 млн. тонн в год окислов азота представляется вполне реальной величиной. Плотность выпадений окислов серы в районах исследования превышает пороговые, при которых возможно закисление поверхностных вод.

АТМОСФЕРНЫЕ ОСАДКИ НА ТЕРРИТОРИИ ДАРВИНСКОГО ЗАПОВЕДНИКА (удаленный от промышленных центров регион)

Район Дарвинского заповедника характеризуется избыточным увлажнением. Годовая сумма осадков в 1988–90 годах, составляла 658.1–809.3 мм. Наиболее интенсивные дожди наблюдались с июня по октябрь, в это время выпадало до 65% от общего годового количества осадков. Среднегодовая величина рН атмосферных выпадений варьировала от 4.58 (4.52) до 4.64 (4.76). В скобках даны средневзвешенные по объему величины. Расчет средних значений рН проводился после пересчета этого показателя для каждой даты в молярную концентрацию ионов водорода с последующим вычислением средней, которая вновь логарифмировалась. В течение месяца уровень рН атмосферных выпадений колеблется от 6.96 до 4.30 (август 1990 г.). В целом, среднемесячные значения этого показателя ниже 5.5 (за исключением засушливого мая 1988 г.), а в подавляющем большинстве случаев ниже 5.0. Наиболее закисленные осадки выпадают с декабря по март, минимальные величины рН 3.5 зарегистрированы в марте 1988 г.

Уровень рН атмосферных осадков, выпадающих на территории заповедника в настоящее время, на единицу ниже определенных в 50–60-х годах прошлого века для Европейской части СССР, когда дождевая и снеговая вода характеризовались величинами рН 5.1–6.1 (среднее значение 5.6). Однако, низкие значения рН осадков 4.0–4.5 в этом регионе периодически регистрировались, по крайней мере, с 1948 г. Отмеченный уровень рН атмосферных осадков обычен как для стран Европы и Северной Америки, так и для Европейской территории нашей страны. Величина рН осадков в течение года и даже месяца изменяется в широких пределах и зависит от сезона и от направления перемещений воздушных масс над регионом. Частотное распределение 348 значений рН дождя и снега, выпавших в течение 1988–1990 годов, показывает, что незакисленные осадки с уровнем рН 5.6–5.7 и выше

составляют менее 20% общего количества, в то время как доля сильно закисленных с рН ниже 4.5 достигает 30%.

Кислотность атмосферных осадков определяется концентрацией ионов водорода, а основным кислотным агентом в настоящее время считается серная кислота. Связь концентрации водородных ионов с содержанием сульфатной серы в осадках неоднократно отмечалась зарубежными исследователями и была подтверждена результатами анализов атмосферных выпадений на советских станциях, выполненных в соответствии с Европейской программой мониторинга и оценки дальнего переноса загрязняющих веществ. Эта зависимость описывается уравнением:

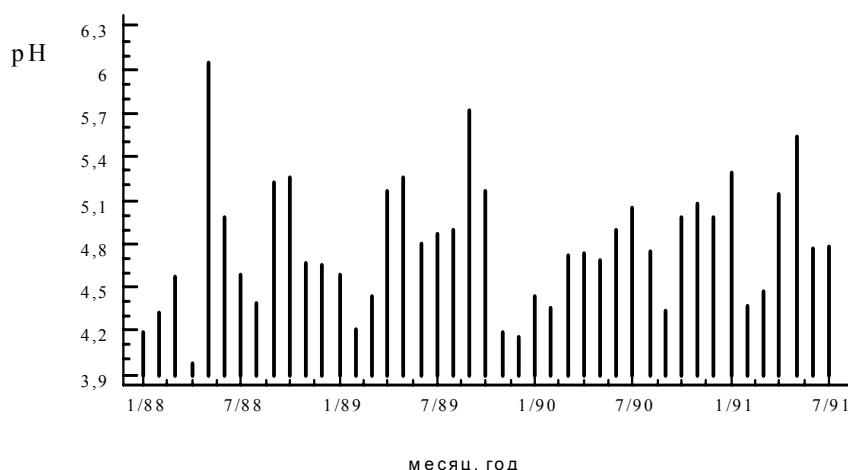
$$(S) = k\text{pH} + m,$$

где (S) – концентрация сульфатной серы в осадках, мг/л, k и m – коэффициенты, значения которых варьируют для разных станций наблюдения (от Кольского полуострова до Украины) от 0.15 до 0.36 и от 2.7 до 3.9 соответственно.



Использование в уравнении величины рН атмосферных осадков на территории Дарвинского заповедника (рН 4.64) и коэффициентов для станции Свитязь, наиболее близко расположенной к заповеднику ($k = -0.33$, $m = 3.3$), дает содержание сульфатов ($(\text{SO}_4) = 3(S)$) в дождевой и снеговой воде 5.3 мг/л. Измеренная концентрация в осадках (5.44 мг/л или 111 мкг-экв/л), подтверждает возможность применения этого уравнения для вычисления концентрации сульфатов в осадках по величине рН в исследуемом районе. Приведенное соотношение дает средний уровень содержания сульфатов в дождевой и снеговой во-

де в 1988–1989 годах в пределах 5.2–5.4 мг/л. Расчетная плотность выпадения сульфатов (сульфатной серы) без учета сухих выпадений при этом составляет 3.47 (1.16) – 4.40 (1.47) г/м² в год.



Средневзвешенные значения pH атмосферных осадков на территории Дарвинского заповедника (по: Комов, Лазарева, 1994).

В настоящее время считается возможным закисление поверхностных вод при уровне выпадений сульфатов (сульфатной серы), превышающем 1.5 (0.5) г/м² в год, что соответствует среднему значению pH дождевой и снеговой воды в странах Северной Европы около 4.7. Среднегодовые pH атмосферных осадков на территории Дарвинского заповедника близки к этой величине, в то время как только влажные выпадения сульфатов с дождем и снегом превышают пороговое значение в 2–3 раза. Аналогичные наблюдения сделаны и в других районах европейской части страны. Вклад сухих выпадений серы обычно составляет до 80% общего их количества в промышленных районах центральной Европы, где расположены источники эмиссии окислов серы в атмосферу, и до 20% в северной Норвегии, удаленной на значительное расстояние от промышленных районов. Газообразные окислы серы поглощаются водной поверхностью почти в 10 раз более интенсивно, чем снегом и льдом, а хвоя деревьев и особенно растительность болот в бесснежный период года представляют собой эффективный сорбент, как двуокиси серы, так и мелкодисперсных аэрозолей, содержащих сульфаты. Высокая влажность в дневные часы и частое образование туманов ночью, преобладание хвойных деревьев и

обилие сфагновых мхов характеризуют район исследований как ландшафт, идеально утилизирующий атмосферную пыль и газообразные соединения. Учитывая способность окислов серы в газообразной фазе мигрировать на значительное расстояние и относительно небольшую удаленность от крупных источников эмиссии (Череповец – 60 км, Москва – 280 км, Ленинград – 440 км), можно предположить, что на сухое выпадение сульфатной серы на территории заповедника приходится до 40% от влажного, и, таким образом, суммарная его плотность (влажное + сухое) достигает 4.96 (1.65) – 6.17 (2.06) г/м² в год.

Помимо окислов серы, определенный вклад в закисление атмосферных осадков вносят соединения азота. Общая их концентрация в осадках составляет 0.1–0.8 мг/л, а их доля не превышает 5–10% от общего количества кислот, что значительно ниже, чем в Европе и Северной Америке. Плотность выпадений нитратов в 1990 г. составила 0.29 г/м² в год. Невысок и уровень выпадения аммония 0.28 г/м² в год. Ионы аммония нейтрализуют кислоты в дождевой воде, но они могут способствовать закислению водоемов, поскольку в конечном итоге аммоний либо окисляется нитрификаторами почв до нитратов с образованием двух ионов Н⁺ на каждый ион NH₄⁺, либо поглощается растениями, сдвигая баланс ионов в сторону закисления.

Содержание других основных ионов в дождевой и снеговой воде исследованного района более определяется географическим положением, чем антропогенным влиянием. Удаленность от морского побережья определяет довольно низкие, по сравнению с наблюдающимися в Европе, концентрации магния (менее 0.2 мг/л) и особенно натрия (0.3–0.7 мг/л). С другой стороны, континентальное положение обуславливает пылевой вынос в атмосферу кальция и калия довольно высокое их содержание в дождях (кальций – 1.2–1.4, калий – 0.4–0.7 мг/л). Значительная часть кальция в атмосферных осадках формируется, вероятно, промышленными выбросами. Содержащиеся в осадках ионы натрия и хлориды в основном морского происхождения. Однако несоответствие соотношения Cl/Na в атмосферных осадках и морской воде позволяет предположить, что до 30% хлоридов имеют антропогенную природу.

Среди прочих ингредиентов атмосферных осадков этого района следует отметить фосфор, железо и алюминий, выборочные измерения которых проведены в 1989–1991 годах. Содержание PO₄⁻⁻⁻ не превы-

шает 0.116 мг/л (среднее – 0.04); содержание железа составляет 0.02–0.28 мг/л (среднее – 0.12), алюминия – 0.00–0.07 мг/л (среднее – 0.02).

Значительная часть атмосферного выпадения соединений серы имеет антропогенное происхождение. Для того чтобы определить вклад продуктов хозяйственной деятельности, необходимо знать естественные фоновые характеристики ионного состава атмосферных осадков. Стабильный и наиболее важный элемент неантропогенного обогащения атмосферных осадков ионами – вынос морских аэрозолей.

РАСЧЕТ АНТРОПОГЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Содержание компонентов морского происхождения в атмосферных осадках можно рассчитать, учитывая, что натрий и хлор попадают в атмосферу, главным образом, в результате выноса морских солей и что соотношение ионов в морских аэрозолях, несмотря на разбавление, то же, что и в морской воде. Значения весовых отношений основных ионов в морской воде: $\text{Cl}^- = 1.000$; $\text{SO}_4^{--} = 0.140$; $\text{Ca}^{++} = 0.021$; $\text{Mg}^{++} = 0.067$; $\text{K}^+ = 0.020$; $\text{Na}^+ = 0.556$. Из этого соотношения следует, что сульфаты морского, неантропогенного происхождения в атмосферных осадках составляют 14% от содержания хлоридов или 25% от содержания натрия. Хлоридов и натрия в дождевой и снеговой воде на территории Дарвинского заповедника содержится 1.4–1.8 и 0.30–0.67 мг/л соответственно. Исходя из этого, количество природных сульфатов варьирует в пределах 0.08–0.30 мг/л. Таким образом, 85–98% сульфатов, выпадающих с дождями и снегом в исследуемом районе, определяется антропогенными выбросами. В общем объеме окислов серы, включая сухие выпадения, антропогенная составляющая окажется еще выше.

Следует отметить, что высокое содержание сульфатов в атмосферных осадках на Европейской территории России наблюдалось уже в первой половине нашего столетия. В центральных (Тульская и Смоленская) и северных (Ленинградская) областях оно составляло 1.20–2.66 мг/л, в крупных промышленных центрах (Санкт-Петербург) – 14.65–15.44 мг/л. Причем концентрация сульфатов сильно варьировала в течение года. В Санкт-Петербурге в 1909–1910 гг. содержание сульфатов изменялось от 2.06–9.76 мг/л в летние месяцы до 30.52–39.50 мг/л зимой, в Тульской области летние и зимние концентрации составляли 1.24–2.79 и 7.65–9.26 мг/л соответственно.

Среднее содержание основных ионов, мкг-экв/л в атмосферных осадках

Год	Район	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Ca	Mg	Na	K	pH	H	AD	AP	Источник
1910	Ленинград	315	66											Максимович, 1955 -//- -//-
1910	Павловск	86	44											
1910	Луга	54	85											
1950	Смоленская область	24	86											
1947	Киев	173	39			386	166	68				-379		Букерс, Федорова, 1949 Воронков, 1954
1947	Винница	66	86			356	173	45				-463		
1948	Калининская область, снег	37	12			0	0			4.42	37.8	37		
1956	Вологодская область, снег					229	46	89						
	дождь					221	46	55						Пьявченко, Сибирева, 1959 -//- -//- -//-
1957	снег					88	19	24						
	дождь					80	46	23						
1958	Воейково	124	31	8	39	55	17	57	21	5.20	6.30	37	52	
1960	Валдай	73	23	10	22	20	17	48	10	5.50	3.16	15	36	Дроздова и др., 1964 -//-
1961	20 км от Москвы	184	39	13	184	100	25	61	23	5.70	2.00	45	55	
1977-78	Чехословакия	117	12	48	59	31	6	8	2	4.31	49.0	60	80	Moldan, 1980
1972-80	Онтарио, Канада	34	13	18	20	24	9	9	2	4.92	12.2	14	1	Linsey et al., 1987 -//-
1978-79	Миннесота, США	43		26	38	23	12	--	--	4.64	22.9	35	8	

Год	Район	SO ₄	Cl	NO ₃	NH ₄	Ca	Mg	Na	K	pH	Н	AD	AP	Источник
1980-88	Уто, Финляндия	98	80	52	50	35	27	90	14	4.66	22.0	20	36	Sylvain
1980-88	Ахтари, Финляндия	42	6	20	20	8	2	3	1	4.74	18.2	18	32	et al, 1990
1990	3 группа озер (Вологодская Обл. ДГЗ)	111	46	6	19	59	15	13	10	4.64	22.9	36	37	ориг.
1991	--/--/--/--/--	101	40	5	19	69	16	29	18			34	16	ориг.

Дожди и снега в районах крупных городов (С-Петербург) в первой половине века характеризовались повышенным, по сравнению с современным, содержанием двухвалентных катионов, что способствовало, вероятно, нейтрализации кислот еще в атмосфере. По мере удаления от источника загрязнения содержание сульфатов в атмосферных осадках снижалось.

Однако еще более интенсивно происходило снижение плотности выпадения кальция и магния, поскольку эти катионы переносятся в атмосфере только в виде сухих и влажных аэрозолей, тогда как окислы серы перемещаются на значительные расстояния в более подвижной газообразной форме. Поэтому в окрестностях оз. Валдайского (Калининская обл.) и на Карельском перешейке (70–240 км от Санкт-Петербурга) снеговая вода не содержала двухвалентных катионов, тогда как количество сульфатов было достаточно большим: 1.0–2.7 мг/л.

Таким образом, на территории вокруг крупных промышленных центров создавались условия, которые могли представлять угрозу закисления низкоминерализованных водоемов, в первую очередь болотных. Вполне возможно, что кислотные озера, описанные в Московской и Тверской областях, были уже подвержены действию антропогенного кислотного загрязнения.

ХАРАКТЕРИСТИКА КИСЛОТНОГО ПОТЕНЦИАЛА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Для характеристики кислотного потенциала атмосферных осадков, помимо уровня pH и плотности выпадения сульфатов, используют некоторые соотношения ионов. Образование ионов водорода на водосборе и в водоеме за счет биологического потребления аммония или защелачивания при потреблении нитратов лежит в основе концепции кислотных выпадений – acid deposition (AD). Исходным положением является полная утилизация нитратов, а величина AD рассчитывается следующим образом:

$$AD = (H^+) + (NH_4^+) - (NO_3^-)$$

Из этого уравнения следует, что закисление водоемов будет проходить интенсивней в случае преобладания в дождях аммония над нитратами. Существенное значение это положение должно приобретать в районах, где нагрузка соединений азота на экосистемы по крайней мере соизмерима с влиянием сульфатов.

Часть сульфатов в атмосферных осадках нейтрализована кальцием и магнием, на этом основывается понятие закисляющего потенциала – acidifying potential (AP). В этом случае считается, что опасность кислотного загрязнения представляет лишь свободная серная кислота:

$$AP = (\text{SO}_4^{--}) - (\text{Ca}^{++}) - (\text{Mg}^{++})$$

Абсолютные значения показателей AD и AP для атмосферных осадков на обследованных территориях равны или превосходят концентрации водородных ионов. Это характеризует выпадения не просто как кислотные, но и говорит о том, что их химический состав предопределяет закисление низко минерализованных водоемов с атмосферным питанием.

ВЫПАДЕНИЯ ОКИСЛОВ СЕРЫ НА СЕВЕРО-ЗАПАДЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ТЕРРИТОРИИ РОССИИ

Выпадение сульфатов по озерным регионам по данным метеорологического центра “Восток” выглядит следующим образом.

Атмосферные осадки оказывают решающее значение на формирование ионного состава поверхностных вод Карело-Кольского региона. Занос морских солей может нейтрализовать кислотное воздействие на севере и востоке Кольского полуострова. Минимальный уровень поступления сульфатов антропогенного происхождения наблюдается на востоке полуострова (1.0–1.3 г/м² в год), максимальный – в центре и на западе (2.0–5.3 г/м² в год). Распределение плотности выпадения сульфатов на территории Карелии довольно мозаично. Минимальные значения отмечены в центральной части (0.8–1.2 г/м² в год), несколько больше на севере (1.2–2.2 г/м² в год) и наибольшая плотность выпадения сульфатов наблюдается в южной Карелии (1.7–2.9 г/м² год).

Плотность выпадения сульфатов на территории Ленинградской области существенно выше, чем в Карелии. Максимальный уровень выпадения отмечен на юго-западе и в центре (4.0–5.6 г/м² в год), несколько ниже на севере и востоке (2.0–2.4 г/м² в год). Близкие величины отмечены на территории Псковской области (2.5–4.5 г/м² в год).

В Центральном озерном регионе максимальная плотность выпадения сульфатов наблюдается в Московской области (до 6.0 г/м² в год), а наибольшие уровни приходятся на Москву. На остальной территории региона выпадение сульфатов составляет 2.0–3.0 г/м² в год.

Плотность выпадения сульфатов на территории Северного озерного региона в целом невысока и составляет $0.15\text{--}2.0\text{ г/м}^2$ в год. Максимальные величины отмечены на западе Вологодской области и вокруг городов Архангельска и Перми ($2.0\text{--}2.4\text{ г/м}^2$ в год).

Плотность выпадения сульфатов (серы), рассчитанная зарубежными метеорологами, на севере европейской России в целом и для районов, где расположены исследованные озера, в частности, несколько выше, чем приведенные здесь данные.

Таким образом, атмосферные осадки, выпадающие на территории исследованных районов, имеют низкие значения pH, высокое содержание сульфатов и представляют опасность кислотного загрязнения водоемов.

Вопросы

1. Какие окислы имеют преобладающее значение в формировании кислотности атмосферных осадков?
2. В результате какого вида деятельности в атмосферу поступают окислы серы и азота?
3. Каковы значения pH атмосферных осадков? Как эти значения зависят от содержания сульфатов?
4. На какие расстояния от источника выбросов способны перемещаться окислы серы в атмосфере?
5. Охарактеризуйте сухое осаждение и выпадение с атмосферными осадками окислов серы и азота.
6. В чем заключается роль катионов в атмосфере?
7. Что такое кислотный потенциал атмосферных осадков?
8. Где на Северо-Западе Европейской территории России выпадает сульфатов больше, а где меньше?
9. Как рассчитать антропогенную составляющую сульфатов в атмосферных осадках?

Рекомендуемая литература

- Дроздова В.М., О.П. Петренчук, Е.С. Селезнева, П.Ф.Свистов. Химический состав атмосферных осадков на европейской территории СССР. Л. 1964., 209 с.
- ЕЭК (Европейская экономическая комиссия ООН). Положение в области трансграничного загрязнения воздуха. Женева. 1993, 70 с.
- Израэль Ю.А., И.М.Назаров. Кислотные дожди. Л. 1983., 269 с.

- Обзор фонового состояния окружающей природной среды в СССР за 1987 год. М. 1988., 97 с.
- Обзор фонового состояния окружающей природной среды в СССР за 1988 год. М. 1989., 89 с.
- Barret E., and G.Brodin. The acidity of Scandinavian precipitation// Tellus, 1955, Vol.7,N 2, pp.251-257.
- Dedkova I., Erdman L., Grigoryan S., Galperin M., Assessment of airborne sulphur and nitrogen pollution of the Baltic Sea Area from European countries for 1987-1991//Rep. Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E), Moscow, 1993. 67 p.
- Delmas R.,A.Aristarain, and M.Legrand. Acidity of Antarctic snow: a natural reference level for acid rains // In: Proceeding of the international conference on the ecological impact of acid precipitation. Acid precipitation Effects on Forest and Fish Project, Drablos and Tollan (eds). Aas,Norway,1980, pp.104-105.
- Likens G. E., Wright R. F., Galloway J.N., Butler T.I. Acid Rain// Scientific American. 1979, Vol. 241, N 4 . pp. 39-47.
- Wright R. ,T. Dale, E. Gjessing, G. Hendrey, A.Henricksen, M. Johannesen, and I.Muniz.Impact of acid precipitation on freshwater ecosystem in Norway.U.S.Forest Serv.Gen.Techn.Rep. NE-23,1976. pp.459-476.

Лекция 4

ТРАНСФОРМАЦИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА ВОДОСБОРНЫХ БАССЕЙНАХ И В ОЗЕРАХ

Атмосферные осадки, выпадающие на территории дренируемого бассейна водоема, претерпевают определенные изменения в химическом составе, прежде чем достигают реки или озера. Принципиально важными считаются: 1) биологические (бактериальное восстановление, утилизация биотой) и физико-химические (адсорбция) процессы удаления из раствора кислот атмосферного происхождения. Количество нитратов и сульфат иона, использованных при этом, увеличивает кислотонейтрализующую способность воды (Acid neutralizing capacity -ANC) на эквивалентную величину 2) выщелачивание и вымывание катионов из почв и подстилающих пород. Происходит полная или частичная нейтрализация атмосферных кислот.

Интенсивность биологических процессов по задержанию и нейтрализации атмосферных сульфатных выпадений на площади водосборных бассейнов зависит от характера и структуры почвенного и растительного покрова, которые условно можно разделить на две категории. К первой относятся ландшафтные и микроландшафтные комплексы с хорошо дренируемым стоком, не испытывающие сильного переувлажнения, а ко второй – болота (верховые и низовые), заболоченные леса и луга. Роль биологических процессов по утилизации сульфатов в первом случае невелика, поскольку потребность растительности в сере незначительна по сравнению с количеством ее атмосферных выпадений, особенно в промышленных районах. Некоторая часть сульфатов атмосферного происхождения задерживается в верхнем горизонте почв, богатом гумусом (за счет как микробиологических, так и физико-химических – адсорбция – процессов). Однако, эта иммобилизация носит временный характер, и, по мере разложения органического вещества, сера вновь окисляется и поступает с поверхностным стоком в водоемы. Совершенно по-иному идут процессы на болотах и заболоченных территориях. Определяющим моментом в данном случае представляется особенность биогеохимических процессов, направленных на накопление и/или захоронение органического вещества, когда интенсивность продукции существенно выше, чем

скорость разложения. Микробиологическое восстановление сульфатов до серы, сероводорода, сульфидов и, особенно, содержащих серу органических соединений – преобладающий процесс нейтрализации сульфатного воздействия. Суть явления заключается в том, что бескислородная зона на болотах располагается довольно близко от поверхности. Интенсивность бактериальной инактивации сульфатов сильно варьирует от болота к болоту и неоднородна даже на ограниченной территории. Так же, как и в предыдущем случае, имеется определенная вероятность окисления серы до сульфатов, например, при снижении уровня воды на болоте. Однако в целом такое направление процессов цикла серы выражено в меньшей степени.

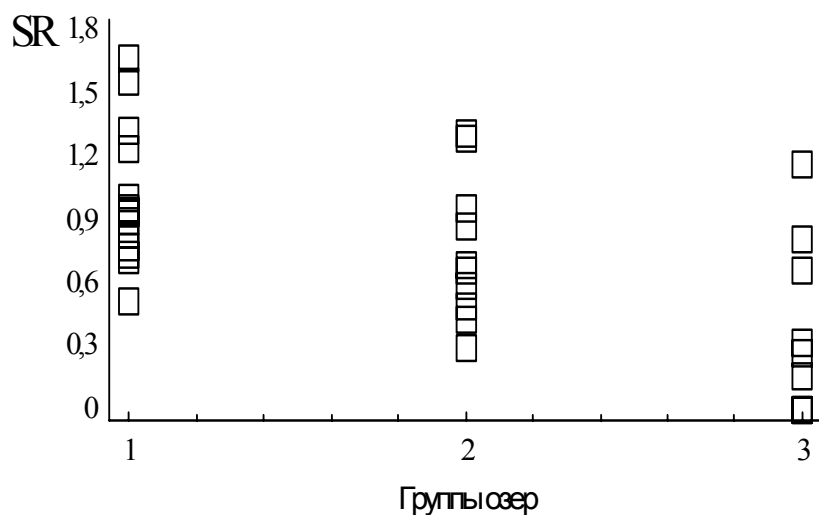
Принципиально такие же процессы протекают и в самих озерах. Поскольку площадь водосборных бассейнов, как правило, значительно превосходит площадь поверхности воды в озерах, справедливо будет предположить, что доминирующая роль принадлежит именно водосборам.

Таким образом, поступающие с атмосферными осадками сульфаты могут, по крайней мере, частично, трансформироваться на водосборах озер. В то же время сам водосбор может быть источником поступления сульфатов, образующихся вследствие вымывания серосодержащих соединений из почв и подстилающих пород. Для определения доли сульфатов, поступающих в водоемы с их водосборов, применяют соотношение ожидаемой, рассчитанной по содержанию в атмосферных осадках, и реально наблюдаемой концентрации сульфатов в их водах: коэффициент SR (sulfate ratio). Водосбор не является источником поступления сульфатов в водоем, если SR не превышает 1.25; может быть источником при SR 1.25–1.50; водосбор служит одним из основных источников поступления сульфатов при SR 1.50–2.0; поступление с водосбора преобладает над атмосферным при SR 2.0 и выше.

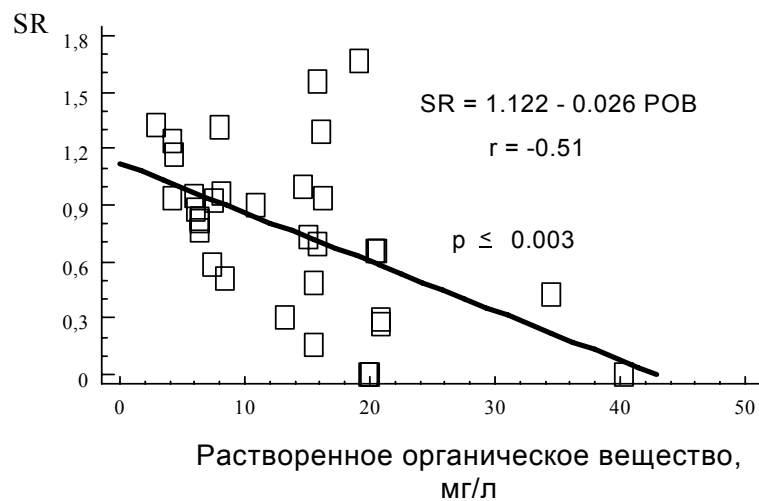
Почвы и подстилающие породы водосборных бассейнов большинства озер Северо-Запада России не являются источником поступления сульфатов ($SR < 1.25$). Исключение составляют бассейны некоторых (в основном проточных) озер Карелии, где возможно вымывание сульфатов из подстилающих пород ($SR 1.33–1.67$), соизмеримое с растворением двухвалентных катионов.

Существенно более низкая концентрация сульфатов в воде большинства озер ($SR < 1$), по сравнению с рассчитанной по атмосферному поступлению ожидаемой концентрацией свидетельствует об ин-

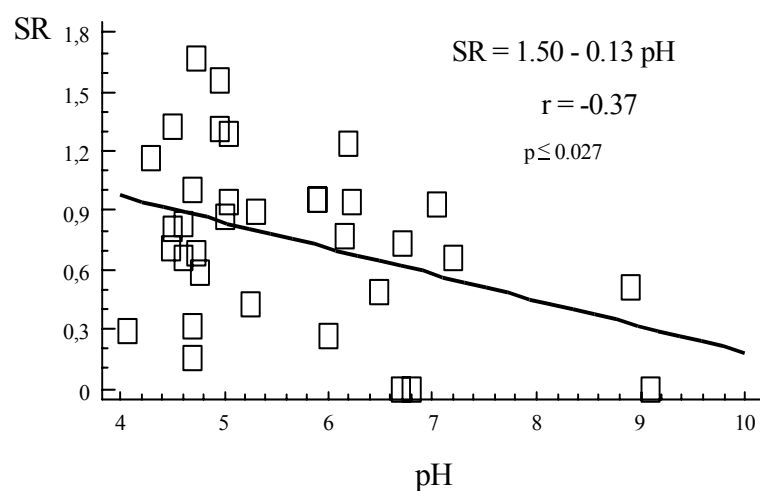
тенсивной трансформации кислотного загрязнения на водосборах. Максимальная трансформация сульфатов отмечена на водосборах гумифицированных озер ($\text{POB} > 10\text{--}15 \text{ мг/л}$) с повышенным содержанием биогенных элементов. В этих озерах коэффициенты SR снижаются почти на 70% по сравнению со светловодными и минимальны для водосборов переходных и нейтральных гумифицированных озер Вологодской области ($\text{SR } 0.39 \pm 0.13$). Статистически достоверная корреляционная связь установлена между величиной SR и количества органических анионов от общего содержания анионов зимой, когда в ряде озер наблюдался дефицит кислорода.



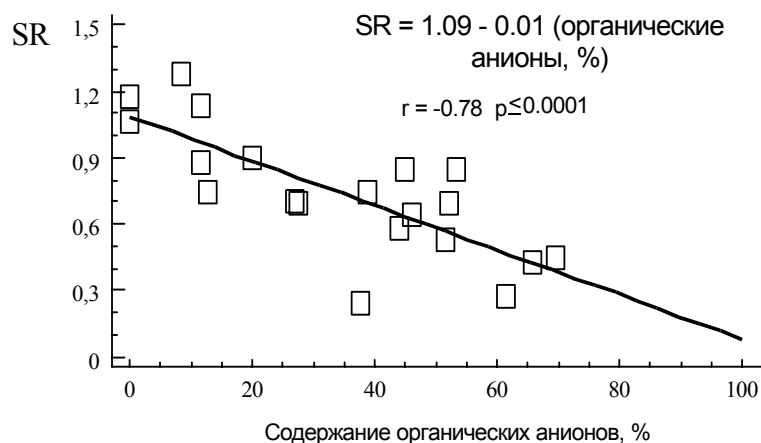
Значения коэффициента SR для озер Карелии (1) и Вологодской обл. (2,3).



зависимость величины коэффициента SR от содержания растворенного органического вещества в воде озер Карелии и Вологодской обл.



Зависимость величины коэффициента SR от уровня pH воды озер Карелии и Вологодской обл.



Зависимость величины коэффициента SR от содержания органических анионов в воде озер Карелии и Вологодской обл.

Максимальные коэффициенты ($SR\ 1.17 \pm 0.08$) получены для водосборов светловодных ($POB < 5$ мг/л), в основном карельских, озер. Вероятно, бассейны последних озер можно считать не способными к трансформации сульфатов так же, как водосборы финских и норвежских озер. В некоторых работах в качестве источника сульфатов в болотных водах указано биогенное окисление образующегося при разложении растительности сероводорода. Если учитывать этот дополнительный источник серосодержащих соединений, то уровень трансформации сульфатов на заболоченных водосборах исследованных озер будет еще выше. Таким образом, из заболоченных бассейнов в воды озер выносятся существенно меньшее количество сульфатов по сравнению с тем, которое поступает на водосборы из атмосферы. То же было отмечено при изучении ионного баланса верхового болота.

Вопросы

1. Что происходит в результате трансформации химического состава атмосферных выпадений на площади водосборного бассейна озера?
2. Может ли быть водосборный бассейн озера источником сульфатов?

3. Биологические или физико-химические процессы в почве в основном определяют изменение содержания катионов в поверхностном стоке?
4. Какие условия (аэробные или анаэробные) способствуют снижению концентрации сульфатов в воде? Почему?

Рекомендуемая литература

- Скадовский С.Н. Физико-химический режим Петровских озер. Общее заключение // Зоол. журнал. 1933. Т.12. Вып.3. стр. 3- 34.
- Скадовский С.Н, Щербаков А, Винберг Г.Г. Предварительное сообщение о результатах гидробиологического и физико-химического исследования Петровских озер Тверской губернии // В кн.: Применение методов физической химии к изучению биологии пресных вод. М., Гос. университет здравоохранения, 1928, стр. 215-239.
- Marmorek D.R., Bernard D.P., Wedeles C.H.R., Sutherland G., Malanchuk J.A., Fallon W.E. A protocol for determining lake acidification pathways // Water, Air and Soil Poll.1989, Vol.44, N 3/4. pp. 235-256.

Лекция 5

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОЗЕРА

Результаты анализа химического состава поверхностных вод могут дать ответ не только на вопрос о причинах закисления того или иного водоема, но и охарактеризовать масштабы кислотного загрязнения.

В настоящее время существуют различные системы оценки кислотной антропогенной нагрузки. Все они основываются на анализе изменений ионного состава поверхностных вод при закислении. Применение наиболее часто используемых методов оценки кислотной нагрузки для анализа состояния водоемов дало следующие результаты.

Для выявления связи степени закисления водоемов с ионным составом их вод и прогноза эволюции этого процесса при изменении кислотной нагрузки могут быть использованы регрессионные уравнения.

Для Карельских и Вологодских озер методом пошаговой множественной регрессии была установлена зависимость величины рН воды от содержания основных ионов и растворенного органического вещества, которая может быть описана следующим уравнением:

$$\text{pH} = 6.26 + 5.53(\text{сумма катионов}) - 11.01(\text{SO}_4^{--}) - 0.081(\text{POB}) \quad (1)$$

(R квадрат = 0.72, $p < 0.0001$)

или

$$\text{pH} = 6.25 + 5.85(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) - 9.20(\text{SO}_4^{--}) - 0.075(\text{POB}) \quad (2)$$

(R квадрат = 0.70, $p < 0.0009$)

Для светловодных озер с содержанием POB меньше 10 мг/л, уравнение имеет следующий вид:

$$\text{pH} = 5.64 + 11.0(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) - 13.0(\text{SO}_4^{--}) \quad (3)$$

(R квадрат = 0.84, $p < 0.0017$)

концентрации ионов в мкг-экв/л, POB – мг/л.

Это соотношение показывает, что определяющую роль в формировании реакции среды имеет содержание в воде озер двухвалентных катионов, сульфатов и растворенного органического вещества. Исходя из того, что почвы и подстилающие породы в исследованных регионах бедны серой, процесс закисления малых и средних озер зависит от

поступления окислов серы с атмосферными осадками и органических кислот с площади дренируемого бассейна, а светловодных озер – исключительно от атмосферного загрязнения.

Для 8 озер Дарвинского заповедника по данным 6 съемок за 1990 г. методом пошаговой множественной регрессии была установлена зависимость величины рН воды от содержания основных ионов ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, SO_4^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+), растворенного органического вещества (РОВ), железа, которая с вероятностью 95% может быть описана следующим уравнением ($R\text{-SQ} = 0.93$):

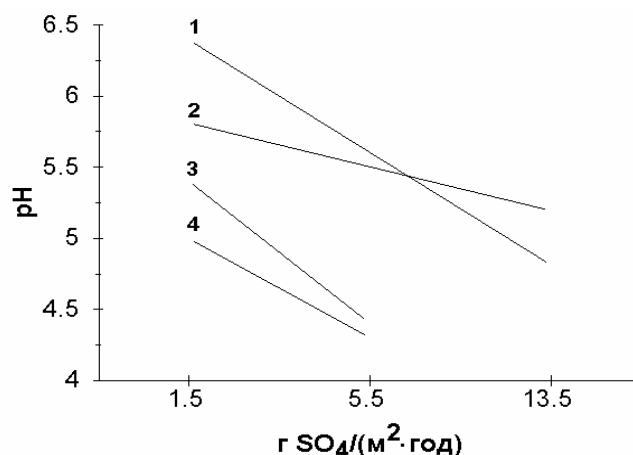
$$\text{pH} = 4.88 + 0.007(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}) - 0.008(\text{SO}_4^-) - 1.45 \text{ Fe}$$

концентрации $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, SO_4^- в мкг-экв/л, Fe общ – мг/л.

Это соотношение показывает, что определяющую роль в формировании реакции среды имеет содержание в воде озер двухвалентных катионов и сульфатов. По уровню содержания в воде железо приближается к макрокомпонентам, а в некоторых случаях даже превосходит их и хорошо коррелирует с величиной РОВ ($r = 0.86$). При том оба показателя имеют отрицательную зависимость от концентрации сульфатов в воде ($r = -0.61$ и $r = -0.64$ соответственно), которая носит логарифмический характер. Это обстоятельство позволило оставить показатель железа в уравнении.

Используя эту модель и принимая постоянными отношение поступающих на водосбор с осадками сульфатов к их концентрации в воде озер, был предложен прогноз изменения уровня закисления исследованных водоемов Дарвинского заповедника в зависимости от величины сульфатной нагрузки. Уровень сульфатной нагрузки в 1990 г. по нашим расчетам составлял 5.0–6.2 г/м² в год. Согласно представленного прогноза снижение нагрузки до критического уровня (1.5 г/м² в год), при котором начинается процесс закисления водоемов, приведет к повышению величины рН воды озер на 0.24–1.45 единицы. Минимальные изменения рН воды должны были наблюдаться в переходных, слабозакисленных озерах (0.24–0.3 единицы) и нейтральных (0.7 единицы). Темноводные и светловодные кислые водоемы должны были по-разному реагировать на снижение сульфатной нагрузки. Если в светловодных озерах при 4-х кратном снижении нагрузки возможен подъем рН воды до величин 5.5–6.0, то в гумифицированных этот показатель не превысит 5.2, что объясняется более высокой долей органических кислот в пуле анионов этих водоемов. Напротив, увеличение нагрузки в 1.5–2.5 раза (до 8–14 г/м² в год), вызовет падение рН воды в

слабокислых и нейтральных озерах на 0.3–1.07 и их переход в группу кислотных озёр.



Прогноз изменения степени закисления исследованных озёр в зависимости от сульфатной нагрузки на систему озеро/водосборный бассейн (Комов, Лазарева, 1994). 1 – нейтральное озеро (Хотавец), 2 – олигоацидное темноводное (Кривое), 3 – ацидное светловодное (Мотыкино), 4 – ацидное темноводное (Дубровское).

К 1997–1998 годам плотность выпадений сульфатов снизилась приблизительно в 2 раза. Однако увеличение уровней pH воды озёр носит лишь характер тенденции, вероятно, из-за того, что снижение кислотной нагрузки на систему озеро/водосбор пока недостаточно.

Другой способ оценки воздействия кислотного загрязнения на водоемы представляют региональные статистические модели, разработанные, в частности, для озёр Скандинавии и Северной Америки. Наиболее часто используются модели, предложенные А. Хенрикссеном. Они выполнены на большом статистическом материале по озёрам Скандинавии, которые расположены на скальных породах, характеризуются низким содержанием органического вещества и низким уровнем преобразования атмосферных выпадений на площади дренируемых бассейнов. Такие озёра не характерны для большей части Европейской территории России. Поскольку соотношение содержания кальция и магния довольно стабильно в широком диапазоне концентраций в природных водоемах, предложено использовать лишь одну величину – содержание кальция. При этом исходили из предположе-

ния, что закисление водоемов аналогично титрованию раствора бикарбоната сильной кислотой. Первая стадия титрования соответствует озерам с бикарбонатным типом (классом) воды и уровнем pH выше 5.5. Вторая стадия включает в себя водоемы, характеризующиеся истощением бикарбонатной буферной системы, промежуточным содержанием сульфатов и имеющие значения pH воды в пределах 5.0–5.5. Третья стадия – кислотные водоемы с уровнем pH воды ниже 5.0, высоким содержанием сульфатов и отсутствием в ней бикарбонатов. При исследовании поверхностных вод, испытывающих разную нагрузку атмосферных сульфатов, выявлено две зависимости между степенью закисления и ионным составом воды.

Первая зависимость касается уровня pH воды и содержания кальция не морского происхождения. Эмпирически построенная кривая делит озера на две группы. Озера, которые располагаются выше кривой, имеют уровни pH воды в пределах, определяемых содержанием кальция и, как следствие, щелочностью. Поступающие с атмосферными осадками кислоты успешно нейтрализуются в водоеме и на площади дренируемого бассейна. Под кривой располагаются озера, значения pH воды которых ниже, чем расчетные для незагрязненных водоемов. Это следует рассматривать как результат кислотного воздействия, т.е. снижение щелочности и pH воды без изменений содержания кальция.

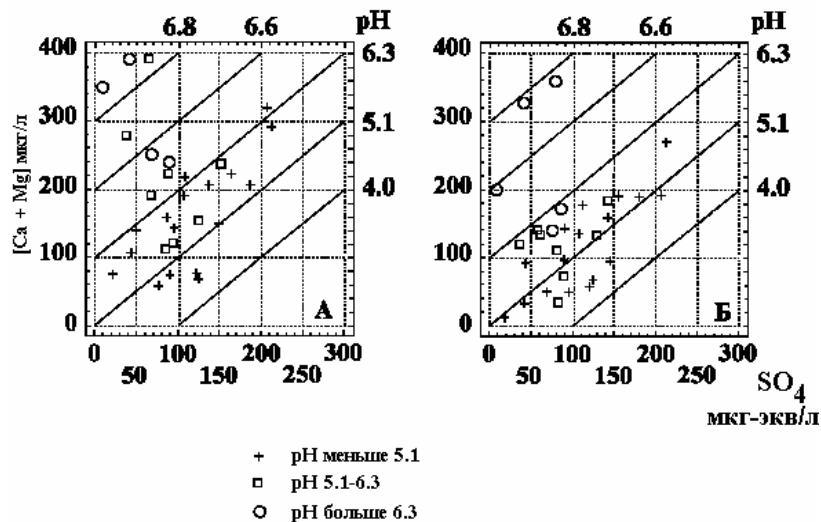
Вторая зависимость, предложенная А. Хенриксом для оценки кислотного воздействия на водоемы, основывается на соотношении содержания ионов кальция или суммы $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ к содержанию сульфатов в воде. Деление озер на три группы происходит при значениях pH воды 4.7 и 5.3.

Предложенные А. Хенриксом модели для оценки кислотного воздействия на водоемы справедливы в случае изменения сульфатной нагрузки без изменения содержания кальция в поверхностных водах. Обе модели не учитывают трансформацию сульфатов на водосборе и роль органических кислот. Поэтому механический перенос схемы, разработанной в Скандинавии, на водоемы других регионов может быть не эффективным.

В соответствии с моделью Дж. Крамера и А. Тейссера в оценке кислотного воздействия на водоемы должны учитываться не только кальций и магний в воде рек и озер, но и другие катионы. Теоретически зависимость между уровнем pH воды и суммой катионов может быть рассчитана по уравнению, описывающему реакцию углекислот-

ного выветривания (выщелачивания). Озера, разделенные теоретической кривой, будут представлять собой либо водоемы, получающие излишнее количество ионов водорода, либо водоемы с повышенным содержанием нейтрализующих веществ. Допустимое расхождение с теоретически рассчитанной кривой 0.5 единицы pH. Эта модель не учитывает влияние органических соединений, значение которых может быть велико, особенно в реках и озерах с высокоцветной водой. Использование результатов измерений уровня pH и содержания катионов в воде исследованных нами водоемов, свидетельствует о том, что озера, испытывающие повышенную кислотную нагрузку, присутствуют во всех выбранных нами районах. Коррекция данных, которая заключалась в вычитании из суммы концентраций катионов величины, эквивалентной содержанию органических анионов, принципиально не изменила положение озер в отношении линии раздела. От теоретической кривой кислотные озера остались на удалении более чем 0.5 единицы pH, что может свидетельствовать, во-первых, о повышенном поступлении кислот на водосбор этих водоемов, которое не может быть нейтрализовано и, во-вторых, о том, что влияние органических анионов существенно ниже, чем минеральных кислот.

Модель М.Томпсона, так же как и предыдущая, требует включения всех катионов и не учитывает влияние органических кислот. Модель предполагает сбалансированность катионов сульфатами и бикарбонатами, а также атмосферное происхождение сульфатов. Для всех ионов делается поправка на океанический источник заноса. Точки, находящиеся ниже линии $\text{pH} = 5.1$ соответствуют озерам, в которых содержание катионов находится в избытке по отношению к бикарбонатам и которые можно рассматривать как закисленные. Применение этой модели для оценки сульфатного загрязнения исследованных нами озер без корректировки данных дает очень низкую сходимость теоретически построенных величин pH с реально наблюдавшимися. Коррекция данных таким же образом, как и для предыдущей модели, увеличивает долю сходимости до 30–50% (в основном за счет озер с уровнем $\text{pH} < 6.0$), что, однако, также мало приемлемо для оценочных работ.



Оценка уровня антропогенного закисления озер Дарвинского заповедника согласно модели Томпсона (по: Комов, Лазарева, 1994).

а – без учета органических анионов, б – с учетом концентрации органических анионов.

Вопросы

1. Какую информацию дает регрессионная зависимость уровня pH воды от содержания катионов и анионов?
2. Какие существуют региональные статистические модели оценки кислотного воздействия на водоемы?
3. В чем заключается особенность региональных статистических моделей оценки кислотного воздействия на водоемы? Почему невозможно их универсальное использование?
4. Что (какой процесс) заложено в основание построения региональных статистических моделей?
5. По каким причинам применение рассмотренных моделей ограничено региональными масштабами?

Рекомендуемая литература

Комов В.Т., Лазарева В.И. Причины и последствия антропогенного закисления поверхностных вод северного региона на примере сравнительно-лимнологического исследования экосистем озер Дарвинского заповед-

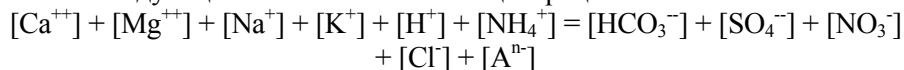
- ника // В кн.: Структура и функционирование экосистем кислотных озер. С.-Пб, Наука, 1994, стр. 3-30.
- Henriksen A. Acidification of freshwaters - a large scale titration // Ecological impact of acid precipitation. Proceedings of an international conference, Sandefjord, Norway, March 1980, pp. 68-74.

Лекция 6

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК ОКИСЛОВ СЕРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА МАСШТАБОВ АНТРОПОГЕННОГО ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР

Оценка антропогенной кислотной нагрузки. Предельно допустимой антропогенной кислотной нагрузкой является максимальная плотность атмосферных выпадений окислов серы и азота антропогенного происхождения, которая не приводит на территории данного региона к истощению бикарбонатной буферной системы, изменениям в структуре сообществ биоты и скорости протекания биологических процессов в водоемах. Химическим выражением предельной или критической нагрузки может служить такая плотность выпадения этих окислов, при которой содержание сульфатов и нитратов в водоеме становится равным содержанию основных катионов, несбалансированных органическими анионами.

Оценка кислотного воздействия на основе исследования ионного состава природных поверхностных вод широко используется в мировой практике. Однако, различия природно-климатических, особенно геологических и гидрологических, условий не позволяют в настоящее время создать универсальную систему оценки. К наиболее удачным относится метод, учитывающий чувствительность водоема и динамику его закисления, который основывается на сравнении химического состава воды, имевшего место до антропогенного воздействия, с существующим в настоящее время. В целом, химический состав описывается следующим соотношением концентраций ионов:



где A – концентрация органических анионов – рассчитывается при условии, что другие ионы, помимо указанных, не имеют существенного значения.

Поскольку для большинства озер содержание ионов в воде до начала закисления неизвестно, обычно это соотношение рассчитывается

по отношению прироста катионов неморского происхождения к приросту сульфатов неморского происхождения, которое варьирует почти от 0 в очень мало минерализованных водоемах, расположенных на слабовыветриваемых породах, до 1, при концентрации катионов выше 200–400 мкг-экв/л:

$$F = \Delta BC^* / \Delta SO_4^*$$

где Δ – увеличение концентрации, * – концентрация ионов неморского происхождения.

Этот коэффициент (F фактор) может быть применен как для прогноза последствий изменения сульфатной нагрузки, так и для расчета концентраций катионов в воде озер до начала закисления. В последнем случае величина коэффициента находится из уравнения:

$$F = \sin(90(BC^*)/S)$$

где S – сумма катионов, при которой $F = 1$ (200, 300 или 400 мкг-экв/л).

Озеро	BCt	SO ₄ ^t	A+15 мкг-экв/л	BCo ₃₀₀	BCo ₄₀₀	F ₃₀₀	F ₄₀₀
Хотавец	526.7	83.6	160.4	458.1	458.1	1.00	1.00
Кривое	571.7	23.2	263.2	563.5	563.5	1.00	1.00
Долгое	200.7	33.1	19.1	182.8	184.2	0.99	0.91
Островское	191.4	28.2	154.1	179.7	181.0	0.89	0.79
Мотыкино	104.2	112.4	15.0	38.9	53.6	0.67	0.52
Змеиное	100.7	89.0	43.4	60.0	69.6	0.55	0.42
Дубровское	152.0	101.6	87.4	81.9	95.7	0.81	0.65
Дорожив	177.0	181.2	42.3	40.7	67.3	0.82	0.66

Исходная концентрация сульфатов (SO₄o) неантропогенного происхождения в воде может быть рассчитана или найдена эмпирически, путем анализа химического состава воды в озерах, не испытывающих кислотного воздействия. Эта концентрация для озер Норвегии определена в 15 мкг-экв/л. Вероятно, содержание сульфатов природного происхождения в озерах Карелии должно быть аналогичного порядка, а в озерах Вологодской области существенно меньше, поскольку озера изолированы от подстилающих пород слоем торфа, в котором происходит ассимиляция и восстановление сульфатов, а сами породы почти не содержат серу. Поэтому за исходную концентрацию анионов в закисленных озерах принимается сумма: 15 мкг-экв/л + концентрация органических анионов.

Концентрация основных катионов неморского происхождения до начала закисления (BCo*) рассчитывается, согласно уравнению:

$$BCo^* = BCt^* - F \times (SO_{4t}^* - SO_{4o})$$

где BCt^* и SO_{4t}^* – измеренные современные концентрации основных катионов и сульфатов в воде озер.

При этом считается, что содержание нитратов и органических анионов при закислении (по мере роста сульфатной нагрузки) не изменяются или меняются незначительно. Согласно этому подходу, кислотные водоемы, где расчетная сумма исходных концентраций основных катионов (BCo^*) ниже суммы органических анионов и фоновых сульфатов неморского происхождения, принято считать закисленными в результате природных процессов. Анализ данных по 8 наиболее изученным озерам Дарвинского заповедника показывает, что до начала антропогенной ацидификации вследствие заболачивания были закислены, например, такие озера, как Дубровское и Дорожив, которые, вероятно, имели исходную величину pH воды 5.3 или немного ниже. Другие, к настоящему времени сильно закисленные водоемы, характеризовались слабокислой реакцией (Змеиное) или были нейтральными (Мотыкино). Соотношение ионного состава в доиндустриальный период с современным необходимо для расчета критических нагрузок балансовым методом.

Критическая кислотная нагрузка (critical loads – CL) – это максимальное поступление кислот, которое не приводит при длительном воздействии к изменениям в биоте. Расчет критической нагрузки основывается на анализе баланса поступления кислот из атмосферы и некоторых предельных величин кислотонейтрализующей способности (ANC_{limit}) вод озер и рек. Как правило, используют три предельных значения (ANC_{limit}): 50, 20 и 0 мкг-экв/л. Кислотонейтрализующая способность характеризует способность вод озер и рек нейтрализовать поступление сильных кислот без изменения кислотного баланса. Озера с $ANC < 0$ считают сильно (окончательно) закисленными (pH < 4.9–5.3). Уровень ANC до 50 мкг-экв/л соответствует чувствительным к закислению водоемам. Водоемы с ANC выше 50 мкг-кв/л относят к достаточно устойчивым к кислотному загрязнению.

Величину критической нагрузки находят из уравнения:

$$CL = (BCo^* - ANC_{limit})Q - Bcd^*$$

где Q – суммарное количество осадков за год (мм = dm^3/m^2 в год); BC_d^* – атмосферное поступление основных катионов ($Ca^{++} + Mg^{++} + Na^+ + K^+$) неморского происхождения (мкг-экв/м²), BC_o^* – исходная (расчетная) концентрация катионов неморского происхождения до закисления (мкг-экв/л). BC_o^* рассчитывают по (Forsius et al., 1990):

$$BC0^* = Bct^* - F(SO_{4t}^* - SO_{40})$$

где Bct^* и SO_{4t}^* – современная (измеренная) концентрация основных катионов и сульфатов в воде озер, SO_{40} – исходная (расчетная) концентрация сульфатов неантропогенного происхождения, для норвежских озер принимают 15 мкг-экв/л, F – коэффициент, представляющий отношение прироста основных катионов к приросту сульфатов.

Если количество поступающих в систему озеро/водосбор кислотообразующих соединений приводит к превышению концентрации кислот над содержанием основных катионов, то данное озеро будет закислено. Таким образом, критическая антропогенная кислотная нагрузка может быть определена как количество поступающих из атмосферы окислов серы и азота, которое приводит к образованию в воде озер сульфатов и нитратов в концентрации, эквивалентной содержанию основных катионов.

На основании наших данных о химическом составе воды исследованных озер и поступлении сульфатов с атмосферными осадками были определены величины критической нагрузки сульфатов для ландшафтов, где расположены исследованные озера (Карелия, север и юг Вологодской области). Для уровня $ANC_{limit} = 0$ критическая нагрузка по сульфатам составила 37 мгЭкв/м² в год в ландшафтах Карелии, 104 мкг-экв/м² в год на севере Вологодской области и 135 мкг-экв/м² в год на юге или 1.8, 4.9 и 6.5 г/м² в год соответственно. Во всех группах были озера, для которых критическая нагрузка равнялась нулю, то есть они были закислены до начала антропогенной ацидификации вследствие природных процессов. Для уровня $ANC_{limit} = 50$ мкг-экв /л величины критической нагрузки были ниже. Сравнение полученных критических нагрузок с реально наблюдаемым антропогенным поступлением сульфатов в исследованных ландшафтах позволяет сделать следующее заключение. Для водосборов карельских озер при $ANC_{limit} = 0$ плотность только одних влажных выпадений окислов серы в 1.5 раза выше критической нагрузки. Критическая нагрузка на водосборы Вологодской области близка к сумме влажных и сухих выпадений окислов серы. Это и определяет высокий уровень закисления малых озер.

Таким образом, кислотные водоемы, где расчетная сумма исходных концентраций основных катионов ($BC0^*$) ниже суммы органических анионов и фоновых сульфатов неморского происхождения, принято считать закисленными в результате природных процессов. Для них критическая кислотная нагрузка близка к нулю или отрицательна. До

начала антропогенной ацидификации в результате заболачивания были закислены только некоторые сильно гумифицированные озера, а светловодные были циркумнейтральными.

ОЦЕНКА КОЛИЧЕСТВА АНТРОПОГЕННО ЗАКИСЛЕННЫХ ОЗЕР

Как следует из предыдущего раздела, к антропогенно закисленным относятся озера, в которых количество поступающих с атмосферными осадками кислот превышает содержание основных катионов, то есть наблюдается превышение критической кислотной нагрузки.

К настоящему времени для Европы, включая европейскую часть России, составлены карты превышения критической кислотной нагрузки и относительной чувствительности озерных экосистем (систем озеро/водосбор). На этих картах критическая нагрузка определена в целом для крупных регионов, поэтому превышение нагрузки и чувствительность экосистем озер к закислению оценены весьма приблизительно. Более точный расчет критической нагрузки на основе измеренного содержания сульфатов в воде озер и атмосферных осадках с учетом трансформации кислот на водосборах выполнен нами только для трех озерных ландшафтов, содержащих наиболее чувствительные к закислению водоемы. Оценка количества закисленных малых озер сделана нами с учетом подробных наших и литературных данных о химическом составе их вод.

Составленные карты адекватно отражают ситуацию для восточной и западной частей Кольского полуострова, в то время как для центральной части приводятся заниженные величины. Количество антропогенно закисленных малых озер (современный уровень $\text{pH} < 5.5$) с преобладанием сульфатов над остальными анионами на территории Кольского полуострова достигает 10%, в отдельных районах закислено подавляющее большинство малых озер (ламбин).

На указанных картах Карелия в основном представлена как территория, где вообще отсутствуют районы с экологически безопасным уровнем атмосферного антропогенного загрязнения. Относительно безопасные пределы атмосферного воздействия указаны для некоторых районов центральной Карелии, в то время как южные испытывают 2–4-х-кратное превышение допустимого уровня сульфатной нагрузки. Распределение антропогенно закисленных малых озер на территории Карелии соответствует соотношению уровня минерализации

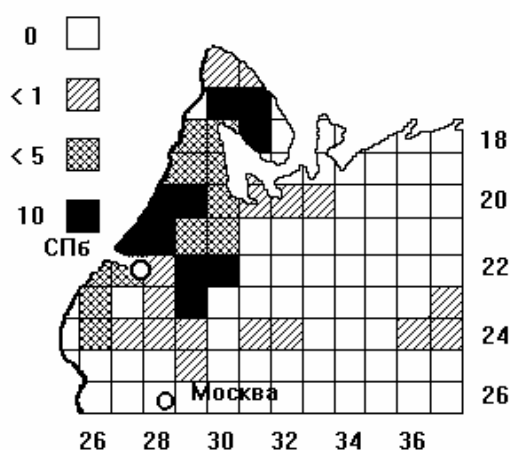
поверхностных вод и плотности выпадений атмосферных кислот (в первую очередь соединений серы).

Критические нагрузки окислов серы для исследованных озер
(1 – Карелия, 2, 3 – Вологодская область)

Группа озер	n	x	min	max
F=200, ANC=0				
1	14	36.7	0	222
2	10	103.7	0	545
3	9	134.6	0	478
F=200, ANC=20				
1	14	30.6	0	207
2	10	94.4	0	530
3	9	127.9	0	462
F=200, ANC=50				
1	14	22.6	0	185
2	10	76.0	0	508
3	9	117.89	0	440
F=400, ANC=0				
1	14	45.8	0	222
2	10	112.7	0	545
3	9	136.8	0	478
F=400, ANC=20				
1	14	35.3	0	207
2	10	99.1	0	530
3	9	128.0	0	462
F=400, ANC=50				
1	14	25.3	0	185
2	10	86.2	0	508
3	9	118.3	0	440

Максимальное количество кислотных водоемов (до 10%) представлено на юго-западе Карелии, на остальной территории кислотные озера встречаются реже (до 5%). Превышение критической нагрузки кислотобразующих соединений наблюдается по всей территории Ленинградской области. Кратность превышения составляет 1–2 раза в восточной части, 2–4 на юго-западе и 4–8 на севере области. На основании анализа данных, которые охватывают водоемы с площадью более 0.2 км², можно заключить, что кислотные озера составляют до 10% от общего количества малых водоемов северной части области и 5–10% на востоке и юго-западе.

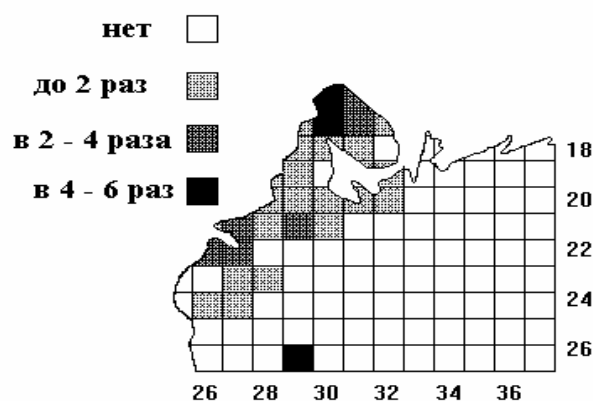
Судя по оценочным картам превышения допустимой кислотной нагрузки, водные экосистемы Центрального озерного региона испытывают умеренное кислотное воздействие (1–2-х кратное превышение). Ацидные озера располагаются на верховых болотах водоразделов рек в центре Псковской области (до 5% от общего количества озер). На остальной территории региона закисленные озера немногочисленны (менее 1%). Они расположены на севере Новгородской и Тверской областей. Небольшое число закисленных озер в Центральном регионе, несмотря на превышение критической нагрузки атмосферного поступления кислот, обладают высокой способностью водосборных бассейнов к нейтрализации кислотного загрязнения.



*Оценка количества закисленных озер севера Европейской России
(по: Комов и др., 1997).*

Территория Северного озерного региона испытывает умеренное или низкое антропогенное кислотное воздействие. Лишь отдельные районы (запад Вологодской, Костромской, Кировской и Пермской областей, север Архангельской) характеризуются превышением критической нагрузки в 1–2 раза. На западе Вологодской области антропогенно закисленные озера составляют до 10% от общего количества малых водоемов. Наличие антропогенно закисленных озер на остальной территории региона маловероятно. Возможно существование отдельных ацидных озер на севере Архангельской, Пермской и юге Костромской областей. Предложенная нами схема районов, испытываю-

щих неблагоприятное влияние кислотных атмосферных осадков, отличается от аналогичной схемы, в основу которой была положена чувствительность лесов.



*Превышение критических нагрузок по окислам серы для лесных экосистем
(по: Krasilov et al., 1991).*

Таким образом, наиболее подвержены антропогенному закислению озера северо-запада европейской территории России. Этот район характеризуется максимальной озерностью, высокой чувствительностью водосборов к кислотному загрязнению и высоким уровнем антропогенного поступления серосодержащих соединений.

Вопросы

1. Что такое критическая кислотная нагрузка?
2. Какие гидрохимические показатели необходимо знать для расчета критических нагрузок?
3. Может ли критическая нагрузка быть равной нулю или быть отрицательной?
4. Как меняется содержание катионов в воде при изменении содержания анионов (сульфатов)?
5. Какой химический процесс взят за основу расчета содержания катионов до начала закисления водоемов?
6. Почему важно знать содержание ионов неантропогенного происхождения?

7. Что такое кислотнейтрализующая способность (ANC)? Какие значения ANC используют для расчета критических нагрузок? Почему?
8. Могут ли озера быть закисленными в результате природных процессов? Если да, то, как это можно доказать?
9. Можно ли утверждать, что одинаковые уровни выпадения кислот в одном регионе являются причиной закисления водоемов, а в другом нет? Можно ли это доказать?
10. В каких регионах Европейской территории России Кислотные атмосферные осадки могут быть или являются основной причиной закисления озер, в каких нет? Почему?

Рекомендуемая литература

- Dedkova I., Erdman L., Grigoryan S., Galperin M., Assessment of airborne sulphur and nitrogen pollution of the Baltic Sea Area from European countries for 1987-1991//Rep. Meteorological Synthesizing Centre - East (MSC-E), Moscow, 1993. 67 p.
- Forsius M., Kamari J., Kortelainen P., Manio J., Verta M., Kinnunen K. Statistical lake survey in Finland: regional estimates of lake acidification // In: Acidification in Finland, Berlin - Heidelberg, 1990, pp. 759-781.
- Henriksen A., Kamari J., Posch M., Wilander A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters// Ambio. 1992. Vol.21, N 5. pp. 356-363.

Лекция 7

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ МАЛЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Чувствительность озер к кислотному загрязнению определяется содержанием основных катионов и общей минерализацией воды. Озера с концентрацией основных катионов выше 400 мкг-экв/л обычно считают нечувствительными к закислению и не анализируют в связи с кислотным загрязнением. Эта критическая концентрация катионов приблизительно соответствует общей минерализации воды 50 мг/л.

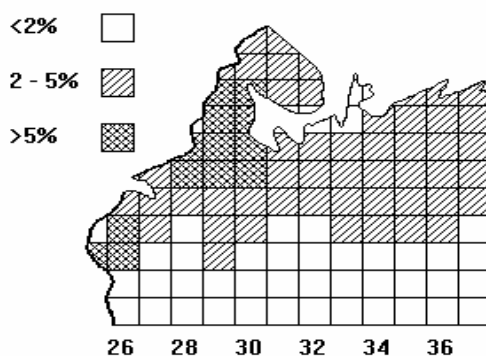
На территории европейской России выделяют 10 озерных регионов. Основная масса озер сосредоточена в пяти: Карело-Кольском, Балтийском, Тундровом, Северном и Центральном. Их южная граница совпадает с границей лесной зоны. В настоящем разделе проанализи-

ровано распределение закисленных водоемов в пределах Карело-Кольского (Карелия и Мурманская область), Центрального (Тверская, Новгородская, Ярославская, Московская и Смоленская области), Северного (Вологодская, Костромская, Архангельская, Кировская и Пермская области, республика Коми) и частично Балтийского (Псковская область) озерных регионов.

Наиболее высокая насыщенность водоемами характерна для ландшафтов Карело-Кольского региона. Здесь отмечены максимальные величины коэффициента озерности (около 20%). В Карелии общая площадь малых озер составляет почти 40% от всей поверхности пресных водоемов, а по количеству (около 50 тысяч) они бесспорно преобладают. За пределами Карело-Кольского региона озерность ландшафтов на порядок ниже, а максимальные коэффициенты озерности (2.5–6%) отмечены в Ленинградской, Псковской и западной части Вологодской областей на границе Балтийского, Карело-Кольского и Северного озерных регионов. Восточнее, в Северном и Тундровом регионах озерность составляет около 2%, а южнее в Центральном – менее 2%. В целом озерность европейской части России снижается с севера на юг.

Слабая выщелачиваемость пород кристаллического фундамента и малая интенсивность химических и биологических процессов в ландшафтах Кольского полуострова определяют низкую минерализацию (до 30 мг/л) и низкое содержание растворенного органического вещества (до 15 мг/л) во всех водоемах. Поэтому водоемы полуострова, за исключением озер, расположенных в радиусе 40 км от металлургических комбинатов, представляют собой высокочувствительные к кислотному загрязнению объекты. Химический состав воды карельских озер формируется в условиях трудно растворимых подстилающих пород Балтийского кристаллического щита, хорошо промытых четвертичных отложений и высокой заболоченности, составляющей в среднем 30%, местами до 60% территории. Это определяет низкую минерализацию воды малых озер (от 10 до 200 мг/л) с разнообразным и часто высоким содержанием гумусовых веществ, что характеризует их, как чувствительные к кислотному загрязнению. Наименее минерализованные воды приурочены к западной части Карелии, где залегают кислые коренные породы. Сульфаты являются преобладающими анионами в течение всего года не только в малых, но и в таких крупных озерах, как Салонъярви (56.3 км²), Суоярви (63.4 км²), Вегарусь-

ярви (13.7 км²). По направлению к востоку и северу минерализация озерных вод Карелии возрастает. Водосборные бассейны подавляющего числа озер Карело-Кольского региона характеризуются слабым почвенным покровом и не способны к ассимиляции и восстановлению сульфатов. Ландшафты северной части Ленинградской области расположены в пределах Балтийского кристаллического щита, они близки к карельским и располагают наибольшим количеством озер в основном с низкой минерализацией воды (до 50 мг/л). Геологические структуры юго-западной части области имеют включения известняков, что определяет высокое содержание двухвалентных катионов (7 мг/л и выше) и общую минерализацию воды значительной части озер (200 мг/л и выше).



Квадрат сетки ЕМЕП=150 X 150 км

Озерность севера Европейской территории России (по: Комов и др., 1997).

Неоднородность рельефа и геологических структур, формирующих подстилающие породы, определяет разнообразие химического состава поверхностных вод Центрального и Балтийского озерных регионов. Общая минерализация воды варьирует от 8–50 мг/л в озерах, расположенных на верховых болотах и водоразделах речных бассейнов, до 200–400 мг/л и более в карстовых и некоторых пойменных озерах. Наименее минерализованные озера расположены на верховых болотах северо-запада и севера Тверской области и северо-запада Ярославской. Мощность торфяников некоторых болот региона достигает 5–10 м и может существенно ограничивать контакт поверхност-

ного стока с подстилающими породами. Вследствие этого существенно снижается общая минерализация вод болотных озер и повышается их чувствительность к кислотному загрязнению. С другой стороны, почвенный покров водосборных бассейнов Центрального региона способен в значительной степени нейтрализовывать сульфатную нагрузку. Это характеризует экосистемы практически всех озер, на водосборах которых доля верховых болот невелика, как нечувствительные или малочувствительные к кислотному воздействию.

Северный озерный регион в целом представляет собой всхолмленную равнину, коренные породы которой неоднородны. Минерализация воды большинства озер составляет 50–200 мг/л. Наименее минерализованы воды озер на западе Вологодской области: содержание кальция и магния не превышает 1.5 мг/л, при общей минерализации воды 9.0–30.0 мг/л и севере Архангельской. Почвенный покров водосборных бассейнов озер региона способен нейтрализовать сульфатную нагрузку, в результате чего сульфаты в воде ряда озер аналитически не определяются. Слой торфа на верховых болотах в отдельных районах превышает 10 м и может существенно ограничивать контакт поверхностного стока с подстилающими породами, снижая общую минерализацию воды озер и повышая их чувствительность к кислотному загрязнению.

Таким образом, максимальное количество чувствительных к кислотному загрязнению озер расположено в Карело-Кольском регионе. На территории Центрального и Северного озерного регионов находятся озера как с низкой минерализацией воды, чувствительные к кислотному воздействию, так и с высокой минерализацией, устойчивые к атмосферному антропогенному закислению. Чувствительные водоемы сконцентрированы на верховых болотах и водоразделах речных бассейнов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ ОЗЕР

(Карелия, Вологодская, Ярославская и Костромская области)

Содержание основных катионов и минерализация озер возрастают с севера на юг. Суммарная концентрация двухвалентных катионов в молярном выражении составляет в среднем по группам озер 159–281 мкг-экв/л. Основным источником их поступления в водоемы служат процессы вымывания из почв и подстилающих пород на водосборах. Средние и максимальные величины содержания кальция в воде озер групп 2 и 3 (Вологодская обл.) близки и почти в 2 раза выше, чем в

водоемах первой группы (Карелия), в то время как минимальные значения практически не различаются. Вода кислотных озер, по сравнению с нейтральными, беднее двухвалентными катионами в 2–5 раз (115–125 мкг-экв/л).

Какой-либо зависимости содержания одновалентных катионов от величины pH воды не отмечено, что позволяет предположить преимущественно атмосферное их поступление в водоем. В нейтральных озерах доля натрия и калия составляет 8–12% от общего содержания основных катионов, в кислотных – 18–22%. Однако эти различия не связаны с увеличением их концентрации, а определяются более низким содержанием двухвалентных катионов в озерах с pH воды ниже 5.0. В целом, абсолютная концентрация натрия не превышает 65–109 мкг-экв/л, калия – 26 мкг-экв/л.

Поверхностные воды лесной зоны европейской России относятся к гидрокарбонатному классу. В исследованных озерах гидрокарбонаты доминировали только при pH воды выше 6.0. В водоемах группы 3 с pH воды выше 5.4 их концентрация составляла 102–925 мкг-экв/л. В воде кислотных озер (pH < 5.3) анионы HCO_3^- практически отсутствуют.

Среднее содержание сульфатов в воде исследованных озер составляет 63–125 мкг-экв/л. Различия максимальных значений достигали чуть более 42 мкг-экв/л. Минимальные величины снижаются с 52 мкг-экв/л в водоемах группы 1 до нуля в группе 3. Таким образом, с севера на юг возрастает разброс величин содержания сульфатов в воде озер. В отличие от широтного распределения двухвалентных катионов, увеличение интервала концентрации сульфатов происходит за счет снижения минимальных значений. Максимальное содержание сульфатов (70–80% общего пула анионов) зарегистрировано в воде кислотных озер (pH < 5.0).

Водный режим гумифицированных водоемов северной части России формируется за счет притока высокоцветных вод из заболоченных водосборов. Поэтому в составе анионов таких озер необходимо учитывать содержание органических кислот. Балансовый расчет вклада органических анионов в общий пул был выполнен на основе анализа химического состава вод озер группы 3. Расчетный эквивалент 1 мг РОВ озер с pH выше 5.0 оказался равным 7.32, а для озер с pH ниже 5 – 3.11 мкг-экв. Содержание РОВ в воде гумифицированных озер достаточно высоко, поэтому вклад органических анионов в процесс закисления этих озер можно считать весьма существенным.

Общая характеристика водоемов

	Карелия 62°00' - 63°00' с.ш. 32° 00' - 33°30' в.д.			Вологодская обл. 60°00' - 60°30' с.ш. 35°00' - 36°00' в.д.			Вологодская обл. 58°30' - 59°00' с.ш. 37°00' - 38°00' в.д.			Костромская обл. 58°00' - 59°00' с.ш. 42°00' - 43°00' в.д.		
Показатель	Средн.	Мин.	Макс.	Средн.	Мин.	Макс.	Средн.	Мин.	Макс.	Средн.	Мин.	Макс.
Площадь, км ²	3.53	0.02	18.80	1.46	0.04	10.00	0.36	0.005	2.00		0.15	50.00
Глубина (макс), м	5.20	1.80	13.00	3.80	1.00	8.00	1.80	1.00	3.00	-	-	-
рН	-	4.49	8.90	-	4.07	7.20	-	4.30	9.10		5.03	10.00
H ⁺ ,мкг-экв/л	10.3	0.01	32.36	15.6	0.1	85.1	16.5	0.01	50.1			
Na ⁺ ,мкг-экв/л	30.2	9.5	57.3	76.1	51.7	112.2	28.5	14.0	66.0	88.0	18.0	70.0
K ⁺ , мкг-экв/л	11.2	3.1	21.4	20.0	11.0	25.9	6.2	3.1	9.0	37.0	18.0	77.0
Ca ⁺⁺ , мкг-экв/л	113.6	37.5	250.0	186.3	35.0	693.0	215.3	47.5	550.0	252.0	68.0	771.0
Mg ⁺⁺ ,мкг-экв/л	45.5	12.5	108.3	60.1	15.0	179.2	66.1	10.0	183.0	50.8	4.5	612.0
HCO ₃ ⁻ ,мкг- экв/л	41.0	0.0	210.0	109.3	0.0	654.3	147.0	0.0	925.0	-	-	-
SO ₄ ⁻ ,мкг-экв/л	98.1	50.0	163.3	120.1	45.8	208.3	59.6	0.0	185.0		100.0	145.0
Cl ⁻ ,мкг-экв/л	75.6	9.09	129.9	29.7	15.0	55.0	32.6	15.0	49.0		-	-
ANC,мкг-экв/л	75.7	-60.4	351.9	212.0	59.9	804.6	244.6	-56.3	736.0		-	-
РОВ,мг/л	9.86	2.90	19.16	15.30	6.15	34.47	17.85	4.31	40.22		-	-
N общ, мг/л	0.42	0.24	0.55	0.53	0.22	1.27	0.69	0.21	1.80		-	-
P общ, мг/л	0.021	0.006	0.036	0.018	0.012	0.028	0.047	0.013	0.169		-	-

Основные показатели озер Вологодской области, март 1988

Озеро	S, га	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	POB мг/л	HCO ₃ ⁻	O ₂	Цветность
Морцкое	640	5.75	2.10	1.70	12.00	4.52	4.01	3.76	20.72	4148	2.0	135
Искрецкое	670	5.80	0.46	0.72	7.40	2.81	6.50	1.95	30.67	18.30	7.0	318
Хотавец	160	5.85	0.95	0.50	6.80	2.23	3.81	0.96	22.02	17.08	7.0	149
Высокое	8	5.97	5.90	0.52	8.30	4.89	0.56	0.98	47.77	74.66	2.0	778
Долгое	48	4.78	0.90	0.35	6.30	2.17	4.93	0.44	29.58	13.42	0.9	318
Кривое	5	5.85	1.65	0.60	6.00	2.23	1.03	0.75	44.45	29.28	1.5	778
Подберезное	18	5.42	1.20	0.70	3.22	1.56	2.78	0.98	30.74	7.08	0.8	233
Плотицкое	20	5.25	1.95	1.00	9.00	3.56	3.41	1.03	45.00	24.40	0.7	700
Островское	16	4.70	1.10	0.50	0.99	0.95	3.14	0.78	25.82	0.85	5.0	226
Белое	14	4.71	0.60	0.47	2.30	0.44	3.60	0.59	11.31	0.61	6.5	54
Изинское	5	5.75	1.10	1.10	5.80	2.07	0.94	1.07	25.79	11.47	1.5	180
Святое	14	5.25	0.90	0.40	3.00	1.96	2.12	0.36	39.63	13.42	2.8	583
Шуйское	3	5.21	0.95	0.40	14.00	1.56	2.38	0.66	38.59	5.73	1.1	389
Дорожив	200	3.85	1.05	0.75	1.80	0.50	8.65	0.89	5.16	0	12.0	30
Темное	20	3.78	0.75	2.70	1.22	0.32	6.79	0.44	7.22	0	11.2	48
Дубровское	20	4.00	0.43	0.30	0.42	0.71	5.29	0.51	23.90	-	9.8	259
Мотыкино	2	3.82	0.75	0.30	0.21	0.20	2.18	0.36	3.85	0	12.0	19
Змеиное	0.4	4.15	0.80	0.60	0.25	0.25	2.63	0.21	13.84	-	7.4	125
Утешково	4	3.60	3.20	0.35	0.23	0.27	2.34	0.32	32.01	0	10.5	206
Ветренное	16	5.22	0.50	0.55	1.25	0.37	2.72	0.44	7.70	2.07	4.2	48
Изможевское	89	5.85	1.00	0.42	1.24	3.56	1.82	1.24	27.02	36.36	2.0	333
Язинское	78	5.70	3.35	0.30	5.80	3.83	1.65	4.08	43.50	-	0.5	539.0
Мелковское	47	5.86	4.80	0.55	3.70	5.00	2.62	7.31	37.54	-	1.0	389.0
Ягницкое	60	5.87	1.85	0.80	1.70	5.25	1.27	1.54	47.06	69.54	0.7	437.5

Озеро	S, г/л	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	POB	HCO ₃ ⁻	O ₂	Цветность
Гагарское	0.7	3.85	0.39	8.40	0.24	0.27	1.63	0.25	17.64	0	1.3	162.8
Васюковское	10	5.40	3.75	1.90	5.60	4.68	2.46	3.55	40.06	51.24	0.5	466.7
Б.Глухое	14	5.28	2.80	0.22	4.20	4.09	1.14	2.93	38.21	28.06	1.5	411.8
М.Глухое	6	6.10	1.35	0.50	11.10	4.04	1.11	0.44	27.75	35.38	6.0	250.0

Основные показатели озер Вологодской области (февраль 1991) (по: Комов, Степанова, 1994)

Озеро	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	POB	HCO ₃ ⁻	Fe _{общ}	Fe _{мин}
Морцкое	6.63	2.16	1.75	26.25	4.27	1.84	6.74	26.7	56.40	1.11	0.26
Искрецкое	6.35	1.63	0.85	14.50	2.30	6.48	3.90	33.8	18.74	0.36	0.17
Хотавец	6.29	0.73	0.46	11.67	1.78	6.88	3.79	29.6	22.45	0.86	0.28
Высокое	6.25	2.94	0.52	21.25	3.35	4.40	2.02	58.7	41.53	10.55	6.00
Долгое	5.68	0.80	0.47	7.00	1.05	4.00	1.77	20.0	6.15	0.97	0.59
Кривое	5.50	0.82	0.42	10.00	1.00	4.88	1.91	48.5	11.59	3.51	2.30
Подберезное	5.35	0.61	0.48	7.44	1.05	5.68	2.98	31.6	6.22	1.19	0.58
Плотицкое	5.35	1.19	0.91	10.00	1.60	5.28	2.27	56.6	10.11	2.07	0.33
Островское	5.24	0.56	0.37	4.40	0.70	6.72	2.48	29.0	4.20	0.67	0.30
Белое	5.23	0.82	0.42	4.40	0.40	5.36	1.91	16.0	3.44	0.46	0.17
Изинское	5.13	0.51	0.39	6.44	0.93	2.08	2.08	35.4	4.03	0.66	0.32
Окуновое	4.85	0.58	0.61	3.65	0.50	8.08	4.50	12.9	1.89	0.46	0.17
Святое	4.70	0.61	0.38	5.55	0.73	3.44	1.42	45.6	0.55	1.45	0.78
Шуйское	4.50	0.54	0.55	5.33	0.73	3.28	2.02	50.5	0.63	1.76	0.74
Дорожив	4.47	0.55	0.51	3.30	0.55	9.76	1.91	6.2	0.00	0.11	0.04
Темное	4.45	0.55	0.47	2.40	0.35	8.96	3.90	21.7	0.00	0.31	0.09
Дубровское	4.43	0.84	0.74	4.95	0.68	6.44	1.77	33.7	0.00	0.43	0.36
Мотыкино	4.38	0.73	0.78	2.90	0.40	8.64	2.13	10.8	0.00	0.17	0.05
Змеиное	4.25	0.46	0.68	1.55	0.30	5.28	1.06	20.9	0.00	0.32	0.17
Утешково	4.23	0.39	0.40	2.30	0.38	5.68	2.98	26.2	0.00	0.53	0.29

Особенно большое влияние органические кислоты оказывают на формирование статуса гумифицированных озер с переходными значениями pH воды (5.4–6.4), где они составляют более 50% общего пула анионов.

Концентрация РОВ в воде озер составляет 2.9–40.2 мгС/л, цветность варьирует от 3 до 273 градусов Pt-Co (имитационной) шкалы. К гумифицированным относят озера с содержанием РОВ выше 14 мг/л и цветностью выше 80 град., что соответствует, по классификации А.А. Салазкина (1976), полигумозным водоемам. Содержание РОВ и органических анионов в воде озер отрицательно коррелирует с концентрацией сульфатов ($r = -0.45$, $p < 0.009$). Эта зависимость, вероятно, определяется влиянием кислотных атмосферных осадков на сток органических анионов с водосбора.

Вопросы

1. Как зависит чувствительность озер к закислению от минерализации воды?
2. Какие озерные регионы выделяют на Европейской территории России?
3. В каких регионах располагается наибольшее количество озер?
4. Каким образом минерализация воды (содержание катионов и анионов) озер зависит от их географического положения?
5. Какова роль растворенного органического вещества (цветности) в формировании гидрохимического режима озер?

Рекомендуемая литература

- Жадин В.И. и Герд С.В. Реки, озера и водохранилища СССР, их фауна и флора. М., Учпедгиз, 1961, 597 с.
- Салазкин А.А. Основные типы озер гумидной зоны и их биологопродукционная характеристика. Л., ГосНИОРХ, 1976, 194 с.
- Henriksen A., Kamari J., Posch M., Wilander A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters // *Ambio*. 1992. Vol.21, N 5. pp. 356-363.
- Krug E.C. and Frink C.R. Acid rain on acid soil: a new perspective // *Science*, 1983, Vol. 221, N 4, pp. 520-525.
- LaZerte B.D. and Dillon P.J. Relative importance of anthropogenic versus natural sources of acidity in lakes and streams of central Ontario // *Can. J. Fish. Aquat. Sc.* 1984, Vol.41, N11, pp. 1664-1677.

Лекция 8

СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ ОЗЕР АЛЮМИНИЯ

Увеличение концентрации алюминия в кислотных водоемах подробно документировано для обширных регионов Северного полушария. Токсичной для водных организмов считается ионная форма алюминия, содержание которой в воде рек и озер, подверженных воздействию кислотных осадков, может достигать 60% от общей концентрации, а в абсолютных величинах нередко составляет 130–1140 мкг/л в Норвегии, 100–120 мкг/л – в Шотландии, 50–1000 мкг/л – в США. Алюминий – один из самых распространенных элементов земной коры. Это обстоятельство объясняет (особенно в континентальных районах) высокие плотности его атмосферных выпадений, соизмеримые с таковыми для кальция и магния – до 100 мг/м² в год. Для региона озер Вологодской области, например, этот показатель составляет 14 мг/м² в год. Поэтому увеличение подвижности алюминия при кислотном атмосферном воздействии может обеспечиваться не только за счет вымывания из подстилающих пород, но и за счет растворения пылевого заноса.

Растворимость алюминия возрастает по экспоненте при закислении водного раствора от pH 6.0 и ниже, при этом он находится как в ионной форме, так и в комплексах с ионами OH⁻, F⁻, SO₄²⁻ или с органическими лигандами. Довольно подробно исследованный эффект высокой токсичности ионизированной формы алюминия для рыб служит основанием для того, чтобы считать его более опасным фактором закисления поверхностных вод, чем просто увеличение концентрации водородных ионов. Немногочисленные результаты исследований химического состава воды озер и рек Севера и Северо-запада России свидетельствуют в целом о довольно низких уровнях содержания алюминия как общего (Al общ), так и в ионной форме (Al³⁺): реки Кольского полуострова – 11–115 мкг/л (Al общ); озера Карелии – 6–131 мкг/л (Al³⁺), Вологодской области – 4–99 мкг/л (Al³⁺), Костромской области – 4–262 мкг/л (Al³⁺). Проведенный нами анализ показал зависимость содержания металла от уровня pH воды, установленную ранее для водоемов Скандинавии и Северной Америки. Для Российских озер эта закономерность выражена неодинаково в разных регионах:

$LgA_{\text{общ.}}, \text{ мкг/л} = 3.64 - 0.36 \cdot \text{pH}$ озера Карелии
 $LgA_{\text{общ.}}, \text{ мкг/л} = 2.41 - 0.16 \cdot \text{pH}$ озера Вологодской области
Для водоемов Скандинавии и Северной Америки:
 $LgA_{\text{общ.}}, \text{ мкг/л} = 4.23 - 0.39 \cdot \text{pH}$ Швеция
 $LgA_{\text{общ.}}, \text{ мкг/л} = 3.85 - 0.41 \cdot \text{pH}$ Норвегия
 $LgA_{\text{общ.}}, \text{ мкг/л} = 4.14 - 0.33 \cdot \text{pH}$ США

В карельских озерах снижение pH воды приводит к увеличению содержания Al почти в таких же масштабах, как в Норвегии, в то время как в водоемах 3 группы (Вологодская область) увеличение незначительно. Рассчитанные по приведенным уравнениям концентрации при уровне pH воды 4.0 составляют для озер Швеции, Норвегии и США – 467, 162 и 661 мкг/л соответственно. Для 1 и 3 групп озер – 158 и 59 мкг/л.

Для всех исследованных озер выявлена высокая корреляционная зависимость ($r = 0.64$) валовой концентрации металла от цветности воды – косвенного показателя содержания растворенного органического вещества.

Марганец и, особенно, железо обычны для химического состава российских вод. В воде некоторых озер 3-й группы содержание растворенных форм железа (0.5–3.5 мг/л) соизмеримо или даже превышает показатели основных катионов, за исключением кальция. Однако, высокая зависимость от растворенного органического вещества ($r = 0.86$) и отрицательная от концентрации сульфатов в воде ($r = 0.61$), не позволяют сделать вывод об усилении миграционной способности железа под влиянием кислотных атмосферных выпадений, как это было сделано в отношении неорганической формы марганца в зарубежных (до 40–120 мкг/л) и отечественных (до 4–24 мкг/л) исследованиях. То же можно сказать и о возможности токсического действия растворенных форм железа и марганца на биоту. Усиление токсичности для рыб марганца при закислении констатируется в настоящее время лишь отдельными работами, в то время как в отношении железа вопрос остается открытым. Парадокс ситуации заключается в том, что хорошо известный негативный эффект на биоту растворов макроэлемента (железа) при циркумнейтральных значениях pH воды (6.7–8.8), начиная с концентраций 0.2–0.3 мг/л, к настоящему моменту не имеет корректного подтверждения в случае ацидификации. Более того, во всех работах и ранних, и современных, практически невозможно выделить действие собственно соединений железа из комплекса условий (pH,

Al, растворенное органическое вещество, дефицит кислорода, механические повреждения выпавшими в осадок солями).

В связи с этим, можно считать, что увеличение содержания алюминия в воде российских озер, вызванное атмосферным кислотным загрязнением, если и представляет угрозу экологическому благополучию водоемов, то не настолько серьезную, как это наблюдается в Скандинавии или Северной Америке. Вместе с тем, не исключено негативное действие растворенных форм марганца и железа (или совместного всех растворенных металлов) в определенные сезоны. Критическими моментами могут быть: весенний период поступления талых вод или интенсивные дожди, когда наблюдается резкое изменение химического состава воды, а токсичность металлов выражена исключительно сильно. Феномен проявления острого токсического эффекта металлов в малых концентрациях в зонах перемешивания водных масс должен иметь важное значение для малых и мелководных озер, где поступление атмосферной воды соизмеримо с запасом воды в озере и образование зон перемешивания может иметь место по всей акватории водоема.

Вопросы

1. Почему при анализе закисления водоемов обращают внимание на содержание в воде алюминия?
2. Какие концентрации алюминия характерны для вод кислотных озер?
3. В чем сходство и в чем различия зависимости содержания алюминия от уровня pH воды в разных регионах Северного полушария?
4. Какие другие катионы способны проявлять токсический эффект при снижении уровня pH воды?
5. Какие факторы снижают токсичность алюминия?

Рекомендуемая литература

- Gunn J.M. and N. Belzile. Extrapolating from Toxicological Finding to Regional Estimations of Acidification Damage// In: Acidification of Freshwater Ecosystems: Implications for the Future, Steinbrg, C.E.W. and R.F. Wright(eds). John Wiley and Sons Ltd. 1994. pp. 217-226.
- Havas, M. and B.O. Rosseland Response of zooplankton, benthos, and fish to acidification: An overview// Water, Air and Soil Pollution. 1995. Vol. 85, pp 51-62.

Лекция 9

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЦИДНЫХ ОЗЕР

Состав и свойства донных отложений (ДО) отражают совокупность физических, химических и биологических процессов, происходящих в водоеме. В зависимости от условий они являются либо источником поступления соединений из ДО в воду, либо аккумулятором. Среди приоритетных загрязняющих веществ пресноводных экосистем особое положение занимают тяжелые металлы (ТМ), которые могут накапливаться в донных отложениях в значительных количествах и оставаться там в течение продолжительного времени. Токсический эффект и абсолютное общее содержание ТМ в воде и ДО коррелируют довольно редко, так как они находятся в нескольких формах (ионизированной, связанной с лигандами, коллоидной), биодоступность которых для гидробионтов различна. Поэтому наряду с химическими методами контроля над качеством водной среды все большее значение приобретают методы биотестирования как более экологически значимые.

Снижение уровня pH воды рек и озер сопровождается изменением как скорости и объема миграций тяжелых металлов, так и депонирующей способности ДО. Токсичность водной вытяжки донных отложений (ВВДО) озер увеличивается при снижении уровня pH воды ($r = -0,44$, $p < 0,019$). Максимальный уровень гибели *Ceriodaphnia affinis* наблюдается при экспонировании в ВВДО сильно закисленных озер (pH 5.0 и ниже). Вместе с тем, для этой группы озер характерна наибольшая вариабельность данного показателя: от 10 до 100%. Минимальный уровень гибели отмечается в пробах озер с pH воды 6.9 и выше. При тестировании ДО озер с величинами pH воды 5.0–6.9 уровень гибели цериодафний выше, чем при тестировании проб грунта из озер с более высокими уровнями pH воды.

Число пометов, выметанных одной самкой в течение 7 суток, и количество молоди за тот же период времени оказались более чувствительными показателями (корреляция с pH воды $r = 0.53-0,65$, $p < 0.004$) неблагоприятных условий, чем смертность.

Количество выметанной молоди обладает меньшей степенью вариабельности, чем смертность и количество пометов. По этому показателю отмечено достоверное отличие группы кислотных озер с pH во-

ды 5.0 и ниже от группы нейтральных озер с pH воды 6.9 и выше: 1.82 и 4.56 соответственно. Плодовитость тест-объектов в ВВДО нейтральных озер ни в одном случае не достигает контрольных значений (14.3 ± 3.2). Токсический эффект ВВДО не зависит от таких показателей химического состава воды как цветность, содержание общего азота, фосфора, железа, анионов. Отмечается слабая корреляционная зависимость между содержанием натрия и смертностью ($r = -0.39$, $p < 0.04$), а также количеством кальция и числом выметанной молоди ($r = 0.38$, $p < 0.04$). Более детальное многолетнее изучение влияния закисления на токсические свойства ВВДО, проведенное на озерах Дарвинского заповедника, подтвердило выявленные закономерности

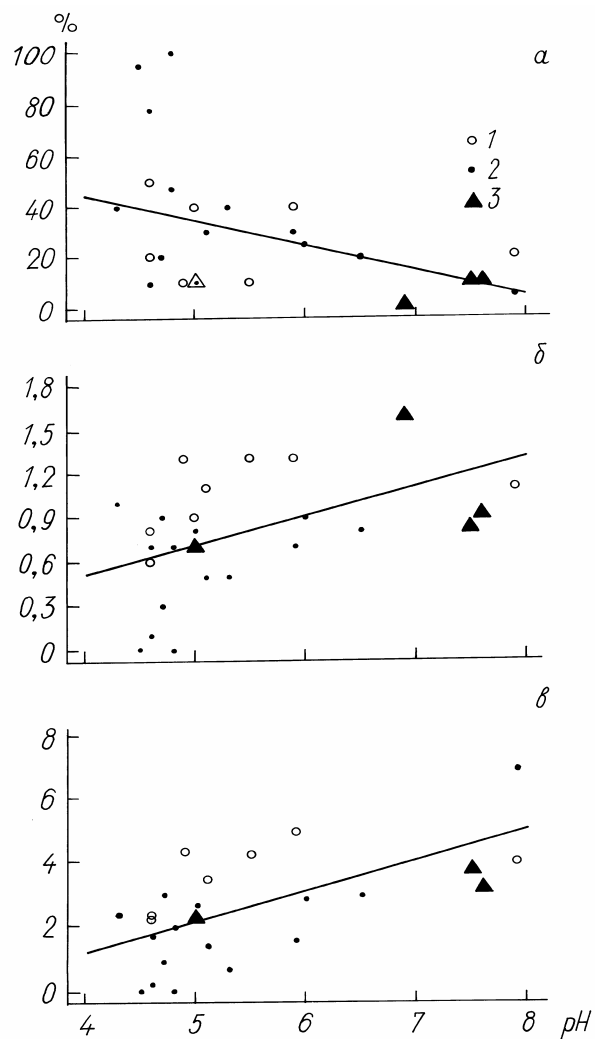
В озерах Дарвинского заповедника ДО представлены торфянистыми илами и илистым мелким песком. Исследованные илы характеризуются тонкодисперсной структурой (средний диаметр частиц меньше 0.2 мм), высоким содержанием органического вещества (5.1–89.4%) и биогенных элементов ($C_{\text{орг}} - 2.2\text{--}32.1\%$, $N_{\text{общ}} - 0.1\text{--}0.75\%$, $P_{\text{общ}} - 0.3\text{--}0.05\%$). Размерные фракции 0.5–0.2 и 0.2–0.1 мм представляют основную часть (более 50%) во всех озерах. ДО нейтральных озер характеризуются более крупным размером частиц и меньшим содержанием органического углерода и биогенных элементов.

По содержанию Al, Ag, Ni, Sb в ДО исследованные озера почти не различаются между собой, а концентрации ТМ в целом выше, чем в контроле. Для грунтов озер с нейтральными значениями pH воды характерно повышенное содержание Fe, Zn, Cr, As.

Для характеристики причин токсичности ВВДО проведен корреляционный анализ показателей, включающих токсичность, pH и цветность воды, гранулометрический и химический состав ДО. Установлена отрицательная корреляция между уровнем pH воды и относительным содержанием самой мелкой размерной фракции ДО < 0.01 мм ($r = -0.91$, $p < 0.03$). С этой фракцией, вероятно, связано количество общего углерода ($r = 0.96$, $p \leq 0.005$). Тенденция повышения концентрации большинства анализируемых металлов при снижении pH воды была достоверна только для Cu и Se ($r = -0.89\text{--}0.92$, $p \leq 0.007\text{--}0.004$). Содержание этих металлов в ДО положительно коррелирует с содержанием мелкоразмерной фракции 0.05–0.01 мм.

С повышением уровня относительной представленности средне-размерной фракции 0.2–0.1 мм снижается концентрации Al, Sn и Pb ($r = -0.91\text{--}-0.98$, $p \leq 0.02\text{--}0.03$). Содержание Fe и As положительно кор-

релирует с крупноразмерной фракцией 0.5–0.2 мм ($r = 0.93-0.96$, $p \leq 0.01-0.02$), а Zn – с величиной среднего диаметра частиц ($r = 0.89$, $p \leq 0.04$).



Смертность (а), число пометов на 1 самку (б) и количество выметанной молоди (в) при воздействии ВВДО озер с различным уровнем pH воды (Комов, Томилина, 1999). 1 – Карелия, 2 – Вологодская область, 3 – Костромская область.

С увеличением цветности воды повышается содержание в ДО практически всех металлов, при этом для As, Cr, Fe, Ni и Zn эта зависимость достоверна ($r = 0.76-0.95$, $p \leq 0.001-0.04$).

Из всех исследованных проб острой токсичностью обладает ВВДО кислотных (pH воды 4.4–4.8) озер. Снижение плодовитости тест-животных при 7-суточном экспонировании в ВВДО наблюдается в пробах четырех озер из пяти.

С увеличением содержания органического вещества в ДО смертность тест-объекта повышается. Установлена отрицательная корреляция между плодовитостью перифитона и содержанием в ДО Pb, Se, Al, Cu ($r = -0.80 - -0.97$, $p < 0.001-0.003$).

Токсичность ТМ для гидробионтов зависит от химического состава воды и физико-химических характеристик донных отложений. При этом основными следует считать минерализацию и уровень pH воды, наличие комплексообразующих соединений (органические кислоты в первую очередь), скорость первичной продукции.

Полученные результаты свидетельствуют, что, несмотря на близость расположения исследованных озер в пределах каждого региона, они отличаются по гидрохимическим показателям и физико-химическим характеристикам ДО. При закислении увеличивается представленность мелкодисперсных фракций, с которыми связано повышенное содержание некоторых ТМ, а в исследованных нами пробах – Cu и Se.

ВВДО водоемов с нейтральными значениями pH и не имеющих локальных источников загрязнения, как правило, не проявляют токсического эффекта. ВВДО исследованных нами озер с нейтральными значениями pH воды не вызывает острого токсического действия, однако зарегистрировано снижение репродуктивных показателей в хроническом эксперименте. Для них отмечено повышенное содержание Zn, Hg и As. Вероятно, эти элементы так же, как и Ni, Sn, Ag и Cd, не оказывают существенного влияния на интегральную токсичность ДО.

Закисление поверхностных вод приводит к увеличению миграционной способности Zn, Cd, Al и Ni и создает условия перехода металлов в растворенную форму. Было показано (оз. Онтарио, Канада), что при подкислении до pH 5.0 за счет атмосферных осадков из ДО в водную толщу выделяется цинк. Вместе с тем, неожиданным оказалось отсутствие корреляционной зависимости между токсичностью и содержанием в ДО таких металлов, как ртуть и кадмий, которые, веро-

ятно, находятся в составе соединений, физиологически недоступных для гидробионтов. Высокие концентрации ртути в ДО озер, превышающие некоторые нормативные уровни, установлены, как в настоящем исследовании, так и ранее. Кадмий – один из приоритетных токсикантов поверхностных вод, не представляет проблемы для водоемов, загрязнение которых происходит за счет атмосферных выпадений. При относительно небольших различиях в абсолютных величинах содержания ТМ в ДО исследованных озер, количество водорастворимых форм металлов в образцах из кислых водоемов, вероятно выше, что проявляется в большей токсичности ВВДО по сравнению с пробами из нейтральных водоемов.

При сдвиге pH в щелочную область, что имеет место в процессе приготовления ВВДО кислых озер, переход сорбированных металлов в раствор может происходить за счет образования растворимых гуматов. С гуматными комплексами, по всей вероятности, связаны не только Cu и Se, но и Pb. Содержание Pb в грунтах не коррелирует с острой токсичностью ВВДО, но подавляет размножение цериодафии. Содержание химических веществ в донных отложениях водоемов России до сих пор не регламентировано. При сопоставлении содержания металлов исследованных озер с нормативами IЕРА (США) очевидно, что содержание Zn, As, Hg превосходит допустимые уровни, а Pb и Cd к ним приближается.

Вопросы

1. Какие металлы в донных отложениях ассоциируются с острой и хронической токсичностью?
2. Содержание каких металлов в донных отложениях кислых и циркумнейтральных озер коррелирует с содержанием органического вещества, размерными фракциями грунтов, уровнем pH воды?
3. Какие показатели, используемые в биотестировании, в большей степени коррелируют с содержанием металлов в донных отложениях?
4. Почему повышенное содержание металлов в донных отложениях может не оказывать токсического действия?

Рекомендуемая литература

Томилина И.И., Комов В.Т. Оценка токсичности грунтов озер Дарвинского заповедника // Биология внутренних вод. 1996. N 100, стр.62-65.

Burton G.A.Jr. Assessing the toxicity of freshwater sediments//Environ.Toxicol.Chem. 1991. N 10., pp.564-573.

Campbell P.G. and P.M. Stokes. Acidification and Toxicity of Metals to Aquatic Biota// Can.J. Fish. Aquat. Sci. 1985. Vol. 42. pp. 2034-2049.

Moore J.W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. N.Y., 1987. 349p.

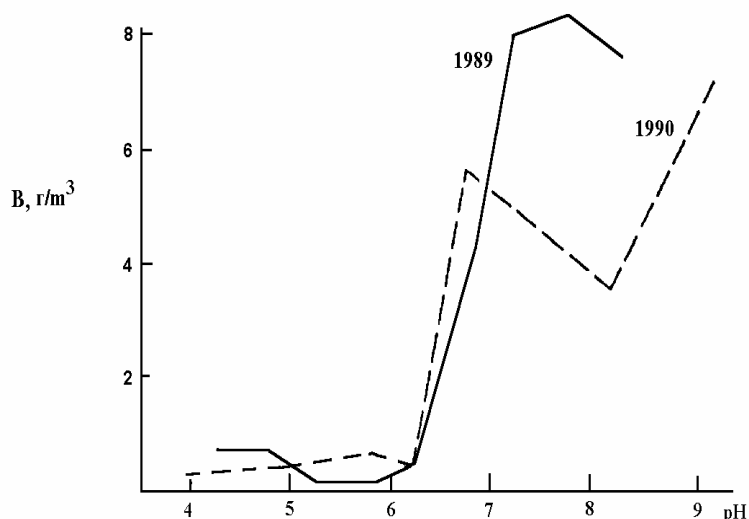
Schindler D.W., Wagemann R., Cook R.B. et al. Experimental acidification of lake 223. Experimental lake area:background data and the first three years of acidification // Can.J.Aquat. Sci. 1980. V.37., pp. 342-353.

Лекция 10

РЕАКЦИЯ ГИДРОБИОНТОВ НА СНИЖЕНИЕ УРОВНЯ pH ВОДЫ

Реакция живых организмов на снижение уровня pH воды отличается разнообразием, как между таксономическими группами, так и внутри одних и тех же групп, но обитающих в разных регионах. Те немногочисленные изменения в структуре сообществ и функционировании организмов, которые наблюдались во всех без исключения исследованиях, в данном разделе будут выделены **жирным шрифтом**.

ФИТОПЛАНКТОН. Сторонники гипотезы олиготрофикации водоемов под влиянием кислотных атмосферных осадков исходят из предположения о том, что кислотные озера имеют большую прозрачность воды по сравнению с циркумнейтральными озерами. Вероятно в силу того, что продукция фитопланктона в таких условиях снижается, потому что нарушаются циклы ключевых биогенных элементов. Однако данные по состоянию фитопланктона в озерах на период времени, предшествующий закислению, отсутствуют. За исключением одного случая экспериментальное искусственное закисление озер в нескольких регионах (1980–1990) не приводило к снижению продукции и биомассы фитопланктона. Более того, регистрировалось увеличение продукции фитопланктона. Объяснением такого эффекта было повышение прогревания нижних слоев воды в результате увеличения прозрачности. Вместе с тем, во всех исследованиях было показано, что **число видов фитопланктона и его разнообразие снижалось по мере снижения уровня pH воды**. При этом исходные виды замещались ацидотолерантными формами, количество которых невелико.



Изменение суммарной биомассы фитопланктона в зависимости от pH воды (по: Корнева, 1994).

Исследования в Дарвинском заповеднике показало, что в закисленных озерах пропорция зеленые – диатомовые в основном сохраняется, но на второй план выступают золотистые или динофлагелляты. При этом резко снижается доля синезеленых. Сокращается и число видов эвгленовых, предпочитающих воды с высоким содержанием органического вещества. Связь числа таксонов (n) с величиной pH аппроксимировалась прямой линейной зависимостью и описывалась уравнением, очень близким к полученному для озер Адирондак (США). При увеличении кислотности возрастает относительное число олигосапробов, предпочитающих воды с низким содержанием органического вещества. Число **ацидофилов и ациобионтов** **возрастает с увеличением степени кислотности озер.**

Таким образом, снижение уровня pH воды озер приводит к обеднению таксономического богатства фитопланктона и способствует увеличению доли стенобионтов. Увеличивается средний размер клеток.

ПЕРИФИТОН И МАКРОФИТЫ. Наземные виды мха, в первую очередь Sphagnum, при закислении озер разрастаются по дну, переходя в подводное состояние. Такие наблюдения были сделаны в Швеции, Финляндии, Германии, России и восточных районах Канады. При этом происходила элиминация исходных видов макрофитов. Летом, при про-

гревании воды, в прибрежной зоне кислотных озер интенсивно развиваются нитчатые водоросли. **Видовое разнообразие водорослей перифитона снижается при снижении уровня pH воды.** В кислотных озерах, по сравнению с циркумнейтральными, биомасса сообществ перифитона в литорали высокая, а продукция низкая, вероятно из-за ограниченного количества доступного углерода (при низких значениях pH воды карбонаты и бикарбонаты переходят в двуокись углерода, которая в свою очередь улетучивается в атмосферу). Высшая водная растительность нечувствительна к существующим в настоящее время изменениям уровня pH воды.

ЗООПЛАНКТОН. Нейтральные и слабокислые озера по составу зоопланктона практически не различаются (сходство их фаун 92-100%). Такая высокая степень сходства зоопланктона во всем интервале pH воды от 4.1 до 7.5 не дает возможности различать по качественному составу фауны сообщества водоемов даже с крайними значениями pH. При переходе от нейтральных водоемов к слабокислым эдификатор зоопланктона не изменяется, но происходят существенные трансформации на уровне субдоминантов зоопланктоценозов. Обычные для сообществ нейтральных озер рачки *Daphnia cristata* и *Mesocyclops leuckarti* замещаются таксономически близкими *Daphnia longispina* и *Thermocyclops oithonoides*, приспособленными к существованию при пониженном уровне pH воды и высокой гумификации. При pH воды ниже 5 в наиболее закисленных водоемах *Eudiaptomus graciloides* постоянно занимает место эдификатора сообществ зоопланктона и образовывал до 40% от суммарного обилия (в отдельные годы – 45–55%). Для сильно закисленных водоемов с pH воды ниже 5 характерна своеобразная структура сообществ зоопланктона, при которой на фоне высокого уровня доминирования формируются комплексы зоопланктона с 2 эдификаторами и происходит полное замещение коловраток *Asplanchna* диаптомидами как в светловодных, так и в гумифицированных озерах. В сообществах этой группы водоемов резко возрастает доля кладоцер. Основную часть биомассы в закисленных озерах образуют ракообразные. Коловратки играют незначительную роль в планктоне этих водоемов, их доля по численности не превышает 30%, по биомассе – 6% от суммарных значений этих величин.

МАКРОЗООБЕНТОС. Бентосные сообщества, довольно тонко реагируют на снижение уровня pH: 1) **элиминацией некоторых кислото-чувствительных видов, например, моллюски и крупные ракообразные;** 2) изменением обилия остающихся ацидофильных видов (например, через смену в системе хищник-жертва).

Снижение pH обычно ассоциируется со снижением числа видов, однако, в случае с некоторыми толерантными к закислению беспозвоночными, обилие может возрастать.

Концентрация кальция обычно рассматривается как один из главных факторов распределения и обилия пресноводных моллюсков, особенно гастропод. Гастроподы не были обнаружены в озерах с концентрацией Ca ниже 1.7 мг/л и Mg ниже 0.5 мг/л. Соответствующая величина для *Bivalvia* была 1 мг/л и 0.4 мг/л. Гастроподы более чувствительны к кислотности, мелкие *Bivalvia* более устойчивы, но также отсутствуют в кислых озерах. Тем не менее, в малых закисленных озерах северной Финляндии (с уровнем pH > 5.0) отмечается высокая встречаемость моллюсков *Pisidium* spp.. Отсутствие моллюсков в озерах с мягкой водой традиционно связывают с ацидификацией, в то время как, величина общей жесткости, присутствие водных макрофитов и характер грунта могут считаться важными факторами, влияющими на распределение этих организмов. Взаимосвязь между числом видов моллюсков и кислотностью была сильнее, когда были исключены гумифицированные озера (цветность > 50 мг Pt/л) $r = -0.68$ ($p < 0.001$) для гастропод и 0.70 ($p < 0.001$) для *Bivalvia*.

Количество видов макрозообентоса (Иванов, 1996)

Озеро	pH	Трофический статус	n число проб	Число видов Суммарное За год – За 1 дату		
Мотыкино	4.4-5.0	олиготрофное	103	21	10-15	8±1
Змеиное	4.6-5.0	мезодистрофное	175	25	14-20	7±1
Дубровское	4.1-4.5	дистрофное	139	23	10-19	7±1
Хотавец	8.1-9.5	эвтрофное	160	47	20 - 31	13±3

Большинство олигохет (за исключением Lumbriculidae) не найдены в озерах с уровнем pH воды 5.3 и ниже. С другой стороны *Limnodrilus* sp. встречается в водоемах с периодическим снижением уровня pH воды до этого уровня.

При pH < 4.9 пиявки не встречаются, а при pH < 5.5 они редки.

Насекомые реагируют на снижение pH в водоеме в основном снижением численности; многие виды отрядов Ephemeroptera и

Plecoptera исчезают, хотя крупные беспозвоночные хищники, такие как личинки стрекоз, веснянок и вислоккрылок *Sialis* индифферентны к кислотности. Численность личинок стрекоз бывает даже выше в кислых озерах по сравнению с циркумнейтральными. В озерах Норвегии присутствие 10 из 22 видов этих двух отрядов прямо коррелирует с уровнем pH воды. *Paracapnia angulata* Hanson (Plecoptera: Capniidae) толерантна к низкому pH. Сообщества насекомых резко отличаются в зависимости от того, есть в озере рыба или нет, и подчеркивается, что именно наличие рыб, а не высокая кислотность является основной причиной изменений в составе сообществ водных насекомых. Даже чувствительные к закислению виды в какой-то степени выигрывают при исчезновении прессы рыб, несмотря на увеличение численности ацидотолерантных крупных видов насекомых.

В группе кислых озер Вологодской области эдификатор сообществ тот же, что и в нейтральном озере – это виды р. *Chironomus*, но в составе доминантов появляется много хищных форм, таких как *Procladius* sp., личинок ручейников *Cyrtus flavidus*, большекрылых, *Sialis* и личинок стрекоз п/отр. Anisoptera. Центральная часть кислых озер отличается от нейтральных количественной и качественной бедностью донной фауны. Численность, в зависимости от трофического статуса и гумификации, от 77 до 457 экз/м², биомасса от 1.0 до 4.4 г/м².

МИКРОФЛОРА И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Ацидификация поверхностных вод имеет огромное воздействие на процессы разложения макрофитного материала. Скорость разложения водных макрофитов и опада прибрежной растительности резко снижается при закислении в зимнее время. Причина снижения скорости разложения макрофитов в кислой воде комплексная. Отмечается прямое воздействие низкого уровня pH на число и активность водных бактерий и грибов. Несмотря на то, что все грибы могут развиваться при низких величинах pH, мацерация ими листьев нимфейных наблюдается только при pH > 5.5. Видимо подавление разрушения пектина является главным фактором, обуславливающим подавление фрагментации листьев при низком pH. На озерах Вологодской области показано, что с наибольшей интенсивностью деструкция протекает в период весеннего паводка в нейтральном озере, где минерализовалось 150 мг/ (м³ сут.) органического вещества (ОВ). Гораздо медленнее распад ОВ шел в воде кислого полигумозного озера – 40 мг/ (м³ сут.). Летом при максимальной температуре деструкционные процессы протекали

наиболее интенсивно в озерах с высокой первичной продукцией ОВ – в эвтрофном озере и мезотрофном озере, за сутки в них разрушалось в 2–3 раза больше ОВ, чем весной. Отношение валовой продукции ОВ к суммарной деструкции было равным 0.7–1.0, т.е. для жизнедеятельности микроорганизмов было достаточным содержания автохтонного ОВ. В ацидном олиготрофном озере оно соответствовало 0.4, что свидетельствует о более значительной роли ОВ аллохтонного происхождения в жизни водоема, нежели автохтонного. Суммарная суточная деструкция ОВ в весенне-зимнее время составила менее 100 мг/м³. В ацидном олиготрофном озере за сутки минерализовалось 16 мг/м³. В марте перед вскрытием озер деструкция увеличилась в 2–4 раза. Максимальные величины наблюдались в эвтрофных нейтральных озерах. Доля бактериальной деструкции в среднем по озерам составила 87%. В ацидных озерах бактериальная деструкция может достигать 80–100% от суммарной. Продукция бактериальной массы нередко близка к величинам продукции органического вещества фитопланктона. Это свидетельствует о том, что в метаболизм бактерий вовлекается как автохтонное, так и аллохтонное органическое вещество. В ацидных озерах, как правило, величины биомассы и ее продукция соизмеримы, т.е. количество продуцируемых бактерий приблизительно равно к таковому элиминируемых. В озерах с рН воды, близкой к нейтральной, продукция превалирует над биомассой бактерий, что является характерным для эвтрофных водоемов.

Проведенные исследования показали, что влияние ацидификации озер на микобиоту неоднозначно. При низких значениях рН воды снижается численность и изменяется качественный состав низших водных грибов, оомицетов. В то же время ацидификация не оказывает лимитирующего воздействия на заспоренность воды клетками дрожжей и диаспорами гифальных грибов, известных как почвенные или наземные грибы-деструкторы. Их количество сохраняется в ацидных озерах, либо превышает в них уровень заспоренности нейтральных вод. Высокая численность этих организмов является косвенным свидетельством их вклада в организацию экосистем водоемов, особенно гумифицированных, с низким уровнем рН воды. Значительная часть грибов относится к ацидотолерантным организмам, способным компенсировать существование в экстремальных условиях среды с помощью регуляции дыхания и ферментных систем, являясь одной из редких групп организмов в озерах, которые могут “извлекать выгоду” из

эффекта ацидификации и участвовать в изменении циркулирования питательных веществ на разных трофических уровнях.

ПАРАЗИТОФАУНА РЫБ. С уменьшением трофности и pH воды число видов сокращается и снижается зараженность. Наиболее сложные жизненные циклы характерны для трематод. В жизненном цикле *Bunodera luciopercae* участвуют промежуточный (моллюски сем. *Pisidiidae*), дополнительный (*Cladocera*), реже (*Copepoda*) и окончательный (окунь, ерш) хозяева. Рассматривая встречаемость этой трематоды в озерах Вологодской области, нетрудно заметить, что она зависит от присутствия моллюсков, так как последние являются обязательным звеном в жизненном цикле всех трематод. Существование моллюсков, в свою очередь, определяется уровнем минерализации воды, концентрацией в ней ионов кальция, идущего на построение раковин. Минимальное содержание кальция, достаточное для развития моллюсков, имеется в олигоацидных озерах. Цестоды ерша и окуня представлены 2 видами – *Proteocephalus perca* и *Triaenophorus nodulosus*. *P. percae* развивается с участием промежуточного (*Copepoda*) и дефинитивного (окунь, ерш) хозяев; *T. nodulosus* – с участием 2-х промежуточных (*Copepoda*; окунь, ерш) и дефинитивного (щука) хозяев. Окунь и копеподы относятся к обычным членам сообществ в озерах любой степени закисления. Наличие всех необходимых хозяев позволяют *P. percae* заселять водоемы с различным уровнем pH. Распространение *T. nodulosus* лимитируется отсутствием щуки. Поэтому эта цестода встречается только в нейтральных и слабозакисленных озерах. В исследованных озерах из 2-х видов нематод (*Eustrongylides tubifex* и *Camallanus lacustris*), встречающихся у окуней и ерша, жизненный цикл известен только для последнего. Он протекает с участием копепод, личинок стрекоз, водяного ослика (промежуточные хозяева), молоди карповых рыб (резервуарные хозяева) и хищных рыб (в качестве окончательных хозяев). Развитие паразита может успешно завершаться и при отсутствии ряда хозяев, таких как водяной ослик, личинки стрекоз и карповые рыбы. В озере любого типа эта нематода находит необходимый набор видов хозяев для своего развития, что делает ее самым обычным паразитом окуня. По характеру своего развития *Camallanus lacustris* отличается от других рассмотренных видов. Самкам этих нематод свойственно живорождение. Их личинки способны подолгу вести свободный образ жизни в воде, сохраняя инвазионность. В целом для этих личинок нематод ха-

Нарушения формирования гонад при закислении среды обитания наблюдались как у самок, так и у самцов.

В полевых наблюдениях и в экспериментальных условиях неоднократно отмечалось перед гибелью рыб резкое снижение содержания ионов натрия и хлора в плазме крови независимо от степени минерализации воды и видовой принадлежности рыб. При хроническом воздействии регистрировались нарушения минерального обмена, что отражалось на костных структурах.

Вопросы

1. Какие наиболее общие характеристики реакции биоты на снижение уровня рН воды?
2. В чем различие реакции на снижение уровня рН воды высшей водной растительности и фитопланктона? Фитопланктона и перифитона?
3. В чем различие реакции на снижение уровня рН воды зоопланктона и макрозообентоса?
4. Как изменяются процессы продукции и деструкции при закислении водоемов?
5. Как влияет элиминация рыб при закислении на фито-, зоопланктон, макрозообентос?
6. Какие гидробионты получают преимущество в кислых условиях? Почему?
7. Как изменяется ихтиофауна и паразитофауна при закислении озер?

Рекомендуемая литература

Иванов В.К. Макрозообентос малых озер Дарвинского заповедника, подверженных антропогенной ацидификации//В кн.: Гидробиологические исследования в заповедниках. М. 1996, стр.65-86.

Структура и функционирование экосистем кислых озер.1994. С.-Пб.: Наука. 202 с.

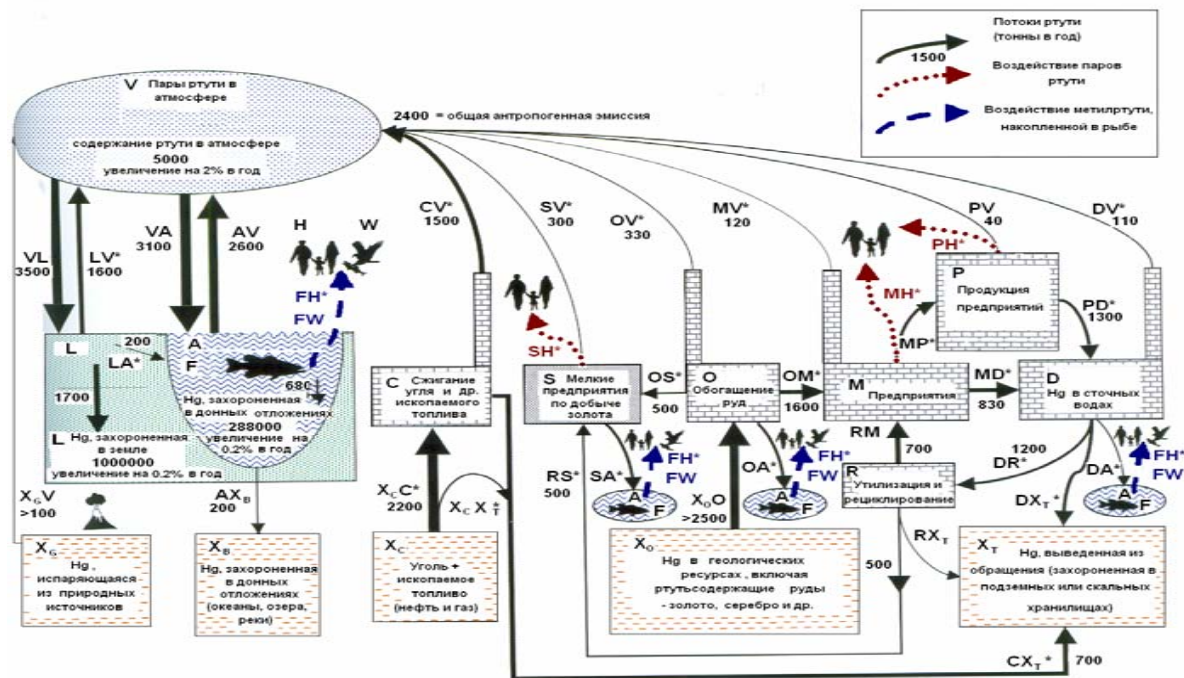
Schindler D.W. Changes Caused by Acidification to the Biodiversity: Productivity and Biogeochemical Cycles of Lakes// Acidification of freshwater ecosystems: implications for the future. NY. 1994.,pp. 153-164.

Лекция 11

РТУТЬ В ЭКОСИСТЕМАХ АЦИДНЫХ ОЗЕР

Среди множества факторов среды, влияющих в той или иной степени на водные организмы, значение так называемого антропогенного фактора неуклонно возрастает в последние десятилетия. Проявления негативного воздействия хозяйственной деятельности человека на окружающую среду многообразны и меняются по мере технологического развития. Как частный, но показательный пример этого представляется загрязнение окружающей среды ртутью. Добыча и переработка минеральных ресурсов сопряжена с изменением глобальных циклов элементов. Отношение количества элемента в глобальном круговороте к уровню добычи может служить ориентировочной оценкой его потенциальной опасности для окружающей среды и здоровья человека. К числу наиболее опасных по этому показателю элементов относится ртуть.

История поступления ртути в окружающую среду в результате потерь из технологических процессов насчитывает несколько веков. Но широкомасштабное использование металла и соответственно его потери при производственных процессах началось в прошлом столетии, и было определено стремительным развитием таких промышленных отраслей как тепловая энергетика, производство красок, картона и бумаги, каустической соды. В настоящее время оценки антропогенной эмиссии ртути в атмосферу варьируют в широких пределах и отличаются в разы. Приемлемая для большинства экспертов величина выбросов составляет более 4 000 тонн в год и соизмерима с природной эмиссией. Под последней понимается сумма, поступающей в атмосферу ртути, в результате вулканической активности, поступления с поверхности океанов, дегазация ртутьсодержащих месторождений и почв. Два последних источника природными следует считать условно, поскольку потерянная в производстве ртуть, выпадая на земную поверхность, может вновь становиться мобильной и пополнять атмосферные запасы. Главным антропогенным источником поступления ртути в атмосферу принято считать сжигание каменного угля, содержание металла в котором варьирует в широких пределах (от менее чем 1 до почти 100 г на тонну). В сырой нефти эти показатели на порядки ниже. Большие потери ртути происходят при электролизном разложении хлорида натрия.



Глобальный круговорот ртути

Основные составляющие глобального круговорота ртути

Код	Краткое обозначение	Определение
A	водные системы	Ртуть в водных экосистемах и болотах. Ртуть, поступившая в водные системы, метилируется и аккумулируется рыбой.
C	сжигание угля и другого ископаемого топлива	Ртуть, поступившая в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива (уголь, нефть, природный газ.)
D	обработка	Ртуть в сточных водах хлор-щелочного или других производств
F	рыба	Ртуть в рыбе представлена метилированной формой.
H	человек	Ртуть, поступающая в организм человека с пищей (из рыбы) или при вдыхании паров.
L	суша	Ртуть в почве. Источники: осаждение на поверхность земли неорганических соединений металла, геологические месторождения ртути.
M	производство	Ртуть используемая в производстве (продукты, содержащие ртуть, или технологические процессы с использованием ртути.
O	производство металлической ртути	Ртуть ставшая подвижной в результате обработки и очистки нетопливных минеральных ресурсов X_0 .
P	продукты	Ртуть содержащаяся в продуктах промышленного производства и приборах (термометры, переключатели, аккумуляторные батареи, флуоресцентные лампы, фунгициды, лекарства)
R	утилизация и рециклирование	Ртуть извлеченная из отходов, очищенная и поступившая в продажу или введенная из обращения.
S	мелкие предприятия по добыче золота	Ртуть используемая независимыми золотодобытчиками для концентрации самородного золота в процессе амальгамации.
V	пар	Пары ртути в воздухе помещений и вне помещений.
W	животные	Ртуть, поступившая в организм рыбоядных диких животных и птиц.

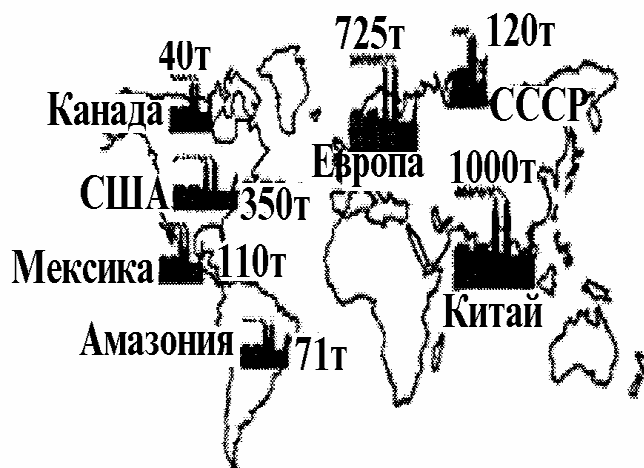
Код	Краткое обозначение	Определение
X	вне биосферы	Ртуть раздела X не является частью биосферного круговорота и поэтому не опасна для людей и животных и может перейти в подвижное состояние когда-нибудь в будущем.
X _B	выведенная из обращения в результате естественных процессов	Ртуть, ранее находившаяся в биосфере, захороненная в осадках океанов, озер, дельтах рек.
X _C	запасы угля и другого ископаемого топлива	Ртуть в месторождениях ископаемого топлива (уголь, нефть, природный газ), которая может быть добыта и сожжена.
X _G	геологическая	Ртуть в геологических породах, из которых пары металла поступают в атмосферу в результате естественных процессов.
X _O	руды	Ртуть в геологических породах, не являющихся топливным ресурсом. Включает руды различных металлов – золота, серебра, олова, свинца, цинка, железа и др. Все геологические породы содержат определенное количество ртути, даже известняк, обжигаемый для производства извести.
X _T	выведенная из обращения в результате технологических процессов	Ртуть помещенная на постоянное хранение или захороненная в подземных или скальных хранилищах

Ртуть при этом используется в качестве электрода при производстве щелочи и хлора для химической промышленности и для отбеливания бумажной массы. Добыча золота с использованием техники амальгамирования существует столетия. Вся использованная в процессе ртуть при этом испаряется. Локальные, точечные источники загрязнения водоемов ртутью, наряду с атмосферными выпадениями металла, могут серьезно усугублять ситуацию. Весьма значимым локальными источниками ртути в последнее время становятся бытовые отходы и активный ил очистных сооружений. Содержание ртути в лампах дневного света достигает десятков миллиграмм, а в батарейках – грамма. Ртуть входит в состав некоторых фунгицидов, например, гранозана.

Уникальные физико-химические свойства этого металла определяют его исключительные возможности миграции в атмосфере, гидросфере и биосфере. В отличие от других металлов, ртуть может находиться в парообразном состоянии при благоприятных для живых организмов температурах. Преобладающая часть ртути, выбрасываемой через дымоотводные трубы металлургических комбинатов и тепловых электростанций, находится в фазе паров металла. Меньшая часть, ассоциированная с мелкодисперсной пылью, выпадает на поверхность земли на расстоянии десятков километров от источника выбросов. Но под действием солнечного света и положительных температур происходит постепенное испарение ртути. Пары ртути поднимаются к верхним слоям атмосферы, где циркулируют в течение года. Под влиянием ультрафиолетового излучения и озона в результате сложных фотохимических процессов металл окисляется и, рассеиваясь, оседает на земную поверхность. Окислы серы и азота антропогенного происхождения непосредственно участвуют в этих процессах и влияют на скорость их протекания.

Попав на почвенный покров, ртуть в одно- или двухвалентном состоянии, образует комплексные соединения с органическим веществом или восстанавливается и вновь поступает в атмосферу. Основная часть остается в почве на многие годы и, по мере разложения органических соединений гуминовой природы, высвобождается, мигрируя в поверхностном стоке в основном с фульвокислотами. Плотность выпадений ртути на поверхность земли варьирует от менее чем 10 г/км^2 в удаленных от промышленных центров районах до $30\text{--}40 \text{ г/км}^2$ на расстоянии $20\text{--}30 \text{ км}$ от источников. В этом случае при полном поглоще-

нии рыбой металла, выпадающего только на поверхность водоема без учета водосборного бассейна, уровень накопления ртути за 1 год может превысить предельно допустимые значения в 2–20 раз и составить 1–10 мг/кг, что практически не наблюдается.



Антропогенная ежегодная эмиссия ртути в атмосферу (по: Fitzgerald, 1995).

Ртуть довольно слабо поглощается растительностью, в силу того, что ее концентрация в почвенных растворах крайне низка, во-первых, и находится металл в составе высокомолекулярных соединений гуминовых и фульвокислот, во-вторых. Эти обстоятельства ограничивают миграцию ртути в трофических сетях наземных экосистем.

В водных экосистемах, также как и в поверхностном стоке, ртуть в значительной своей части находится в составе высокомолекулярных соединений. С тем различием, что помимо гуминовых и фульвокислот, в водоемах присутствует живое органическое вещество. Следует отметить, что, как правило, в водоемы ртуть попадает в количествах, значительно меньших, чем другие металлы. И, тем не менее, накапливается в живых организмах преимущественно ртуть. В первую очередь благодаря способности образовывать металлорганические соединения, особенно метилированные формы. Под метилированием понимают реакцию переноса метильной группы от органических или органоминеральных комплексов к ионам металлов, в частности, к ионам ртути. Метилртуть в природной среде количественно преобладает над остальными ртутьорганическими соединениями. Вероятнее всего в силу того, метильная группа продуцируется бактериями в гораздо

большей степени, по сравнению с другими радикалами, а также, потому что метилртуть более стабильна в водной среде. Удлинение углеродного радикала (этил-) или их числа (диметил-) приводит к увеличению летучести, в результате чего эти соединения довольно быстро покидают водоем и пополняют атмосферные запасы. Свойство образовывать метилированные соединения не является уникальным свойством ртути. Хорошо известны метилированные соединения свинца и мышьяка. Однако в отличие от метилированных форм ртути, аналогичные соединения свинца и мышьяка не накапливаются в организме водных животных. Причины таких различий не ясны. Теоретически, метилирование атома металла приводит к образованию неполярной молекулы, способной легко проникать через клеточную мембрану в отличие от ионов металлов, особенно с большой массой атома. Метилированные формы ртути в полной мере проявляют эти свойства.

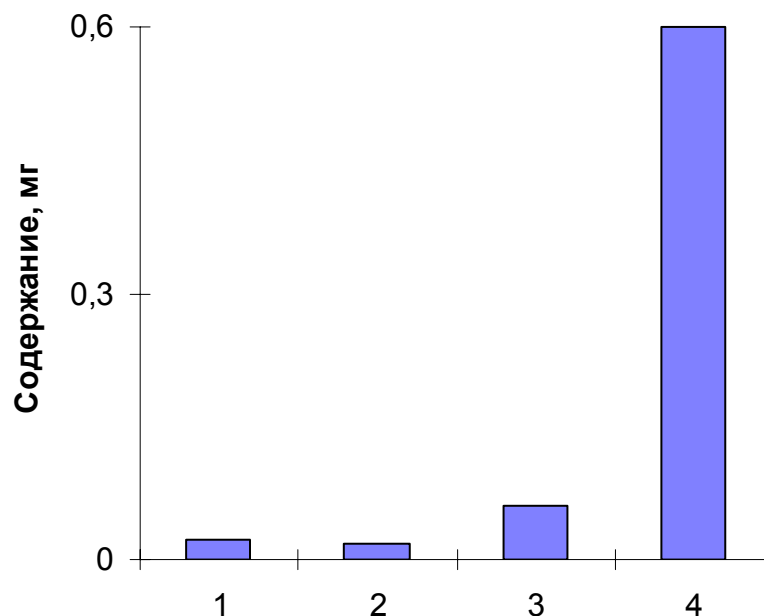
Оценка и понимание процесса метилирования ртути в водоемах за последние десятилетия менялось. В настоящее время принято считать, что биологическое (бактериальное) метилирование имеет основное значение, а химическое, когда фульвокислоты являются донорами метильных групп, – второстепенное. Ключевое значение в биохимических процессах трансметилирования играет витамин B₁₂. Изначально предполагалось, что способностью к метилированию ртути обладают сульфатредуцирующие бактерии, микроорганизмы, населяющие донные отложения и физиологически активные в бескислородных условиях. Это входило в противоречие с тем обстоятельством, что при анаэробных условиях ртуть образует практически нерастворимые и крайне слабо диссоциирующие сульфиды. В дальнейшем было установлено, что метилирование и деметилирование способна осуществлять любая живая бактериальная клетка, в то время как деметилирование – любая бактериальная мембрана, даже подверженная тепловой обработке. Следует оговориться, что в настоящее время технические возможности не позволяют для решения этой задачи использовать концентрации ртути, характерные для природных вод. Как правило, это значительно более высокие уровни. Поэтому эксперименты, проводимые *in vitro* по оценке интенсивности процесса метилирования на современном уровне исследования пока невозможно экстраполировать на природные условия. Вклад водосборного бассейна в образование водоемного пула метилированных форм ртути оценить также

крайне сложно. Концентрация ртути в воде рек и озер, независимо от количества атмосферного поступления, сильно лимитируется образованием нерастворимых или слабо растворимых солей, таких как сульфаты, карбонаты, бикарбонаты, и варьирует довольно в узком диапазоне от единиц до десятков наннограмм в литре. Метилированные формы, как правило, не превышают 10% от общего количества. В случае значительных локальных поступлений ртути в водоем ситуация может иметь несколько иной вид.

Вопросов целесообразности метилирования и деметилирования ионов ртути только структурами бактериальных клеток на современном этапе исследования гораздо больше, чем ответов. Одним из наиболее логичных объяснений этого феномена является следующее. На ранних этапах развития биосферы, когда жизнь на земле была представлена только микробами, условия обитания изменились и стали характеризоваться повышенным содержанием свободных радикалов в окружающей среде. В процессе эволюции микроорганизмов был выработан биохимический механизм удаления радикалов из организма клетки, элементом которого и был процесс трансметилирования, переноса метильной группы на подходящий субстрат. Которым и стали ионы металлов.

Судьба метилированных форм ртути в водных экосистемах схематически может быть представлена как комплекс различных по направленности потоков. Небольшая часть ртутьорганических соединений (диметил-, моно- и диэтилртуть) пересекают раздел фаз вода/воздух и улетучиваются в атмосферу. Другая часть деметилируется и либо улетучивается в атмосферу, либо попадает во взвесь, затем в донные отложения и там остается на длительное время, либо вновь метилируется. И, наконец, наибольшая часть в составе бактериальной массы или непосредственно из воды поглощается зоопланктоном. Зоопланктон в свою очередь выедается молодью рыб или, отмирая, достигает дна и становится пищей детритофагов, которые являются кормом для хищников. Выведение метилртути из организмов гидробионтов если и имеет место, то в крайне низких величинах. Метилртуть рассеивается по трофической сети и, переходя от одного звена к следующему, увеличивает концентрации в 5–10 раз по сравнению с предыдущим трофическим звеном. Чем выше расположен организм по трофической цепи, тем большую часть составляет метилртуть и меньшую неорганическая форма. В конечном звене трофической це-

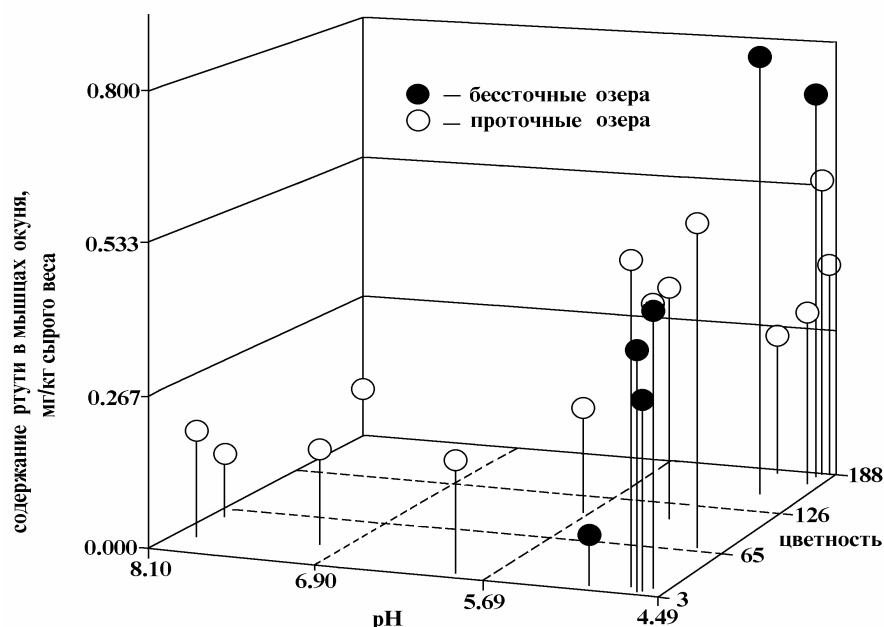
пи, в рыбе, концентрация ртути может достигать нескольких миллиграмм на килограмм сырого веса, то есть в сотни тысяч и даже миллионы раз выше, чем в воде, где эта рыба обитает. В этом проявляется сходство миграции ртути с синтетическими органическими соединениями (хлорорганическим, например) и принципиальное отличие от других тяжелых металлов, которые в основном накапливаются на начальных уровнях трофической пирамиды и, по мере продвижения, их уровни содержания в живых организмах снижаются.



Содержание ртути в донных отложениях (1), зоопланктоне (2), зообентосе (3) и мышцах окуня (4) из кислотного озера (по: Степанова, Комов, 1996).

Наибольшее количество научной информации по содержанию ртути в водных экосистемах относится к объекту промысла – рыбе. В странах Скандинавии на начальном этапе исследований накопления ртути рыбой в качестве объекта сравнения были выбраны лосось и щука. В последствие было установлено, что в органах и тканях лосося не содержатся высокие уровни металла. А такой показатель как концентрация ртути в мышцах щуки массой 1 кг (т.е. если масса щуки

составляет 3 кг, то измеренная величина содержания металла должна делиться на 3) оказался мало приемлемым для сравнения разных водоемов. В Советском Союзе, а затем и в России, в качестве модельного вида изначально был выбран окунь. Окунь обитает практически во всех водоемах и представляет собой объект промысла и спортивного рыболовства.



Зависимость накопления ртути в мышцах окуня от уровня pH и цветности воды озер Северо-Запада России (по: Haines et al., 1995).

В исследованиях, проводимых в России и за рубежом, определение содержания ртути в мышцах рыб, как правило, представляет собой самостоятельную задачу и довольно редко сопровождается анализом экологических условий в водоеме (исключение составляют отдельные показатели химического состава воды, в частности, pH, цветность, содержание основных ионов), несмотря на то, что миграция соединений ртути в водоемах, как сказано выше, сопряжена с потоками органического вещества, а, следовательно, с особенностями струк-

туры сообществ гидробионтов и функционированием экосистем. В свою очередь нельзя исключать и того, что соединения ртути, являясь токсичными соединениями, сами могут влиять на биологические процессы. Многолетние исследования на озерах Северо-Запада России позволяют сделать на этот счет некоторые заключения.

Во-первых, содержание ртути в мышцах окуня из озер Карелии, Вологодской и Ярославской областей довольно стабильно на протяжении последних 10–15 лет. Отмечены лишь изменения, отражающие тенденцию к увеличению накопления металла в рыбе из озер, расположенных южнее, и к снижению на севере. Вероятно, этого времени недостаточно, для того чтобы увеличение поступления этого металла и снижение антропогенной кислотной нагрузки атмосферного происхождения на экосистемы озер отразились на изменениях накопления ртути в рыбе. Предполагается, что период в 10–12 лет – минимальная временная величина реакции накопления ртути в долгоживущих гидробионтах (рыбах) в соответствии с прогнозом модели, описывающей изменения количества метилированной формы ртути от объема поступления в озеро неорганической формы ртути.

Во-вторых, установлено приоритетное значение структуры экосистемы водоема в процессе накопления ртути в рыбе. Объяснение существенных различий в уровнях накопления ртути в рыбе из водоемов с высоким и низким значением pH воды в настоящее время сводится к двум основным гипотезам. В соответствии с первой, кислотные условия способствуют микробиологическому и абиотическому синтезу монометилртути, которая накапливается в трофических сетях. Сложность проверки этой гипотезы заключается в том, что экстраполяция результатов измерения скорости метилирования ртути *in vitro* на водоем, как правило, не правомочна. Согласно второй, гипотезе биоразбавления, интенсивное накопление ртути в рыбе из кислотных водоемов происходит за счет многократного снижения биомассы при неизменных количествах поступающей в экосистему ртути. Для проверки этой гипотезы проведен анализ трофической структуры экосистем подробно исследованных близко расположенных друг от друга различной степени закисленности озер Дарвинского заповедника (Вологодская область) и уровней накопления ртути в рыбе. В кислотных озерах, характеризующихся меньшими величинами общей биомассы гидробионтов (средние показатели за вегетационный период), содержание ртути в рыбе выше (0.5–0.7 мг/кг), чем в нейтральном (0.1 мг/кг) с более высокими

показателями биомассы. Различия в уровнях суммарной биомассы (в 2 раза) оказались выражены в меньшей степени, чем различия в накоплении ртути.

Интенсивное накопление ртути в мышцах окуня наблюдалось в озерах, которые характеризовались низкой величиной отношения фотосинтез/деструкция; абсолютные значения биомассы фитопланктона составляли менее 1 г/м³ или менее 5% общей биомассы озера. Экосистемы этих озер используют в основном органическое вещество, поступающее с водосборного бассейна, а роль первичных продуцентов в озере носит подчиненный характер. Для озер с высоким уровнем накопления ртути в рыбе характерно увеличение доли биомассы планктонных гетеротрофов и деструкторов (зоопланктон, бактериопланктон, дрожжи) и снижение доли бентосных организмов. Из полученных данных следует, что величину аккумулярованной ртути в рыбе - конечном звене трофической цепи в условиях закисления определяет трофическая структура экосистем озер, а не суммарная биомасса.

Повышение уровня накопления металла в рыбе из кислых озер происходит, вероятно, за счет упрощения структуры сообществ водных организмов, когда при закислении сокращается таксономическое богатство планктона и бентоса, что снижает вероятность рассеивания ртути по трофическим сетям. При этом остающиеся в экосистеме 1–2 вида фито-, зоопланктона, зообентоса и рыб, способных переносить неблагоприятные условия и не дающие сильных всплесков численности, образуют 60–100% биомассы конкретной трофической группы. Исчезновение карповых рыб, облигатных планктофагов и бентофагов, с одной стороны, способствует развитию планктонных ракообразных, жизненный цикл которых более продолжителен по сравнению с коловратками, а с другой, снижая пресс на бентосных беспозвоночных, формируют сообщества, в которых значительную долю составляют крупные и хищные формы с большей продолжительностью жизни, также как и в случае с планктонными организмами. Эти беспозвоночные составляют рацион питания окуня кислых озер. Возможно повышение уровня накопления также за счет относительного удлинения трофических цепей. Зоопланктон, не выедаемый рыбами, отмирая, начинает перерабатываться еще в водном столбе бактериями и грибами, которые, в свою очередь, вновь потребляются зоопланктоном. В определенной степени это относится и к бентосу, поскольку в донных отложениях кислых озер содержание легкогидролизуемого органи-

ческого вещества (продукты разложения гидробионтов) выше, чем в нейтральных.

Увеличение численности и особенно биомассы ракообразных форм зоопланктона считается характерным признаком изменения структуры биоты при закислении поверхностных вод. Корреляционный анализ позволил установить статистически достоверную связь между величиной биомассы зоопланктона и накоплением ртути в мышцах окуня из 20 озер Вологодской области и Карелии, отличающихся между собой по химическому составу воды и, в частности, по уровню pH и цветности воды. Линейная зависимость накопления ртути в рыбе из этих озер от биомассы зоопланктона оказалось столь же значимой ($r = 0.75$, $p < 0.0001$), как и зависимость от уровня pH воды ($r = 0.67$, $p < 0.0001$).

Значительный интервал варьирования соотношения численности и биомассы продуцентов и консументов в верхневолжских водохранилищах, не испытывающих кислотного воздействия, позволил проверить степень влияния биотических факторов на процессы накопления ртути в мышцах рыб. Анализ содержания ртути в мышцах одноразмерного окуня из водохранилищ выявил достоверные различия между выборками. Максимальный уровень накопления отмечен в рыбе из Иваньковского и Уводьского водохранилищ, минимальный – из Главного плеса Рыбинского водохранилища. Различия в содержании ртути в мышцах окуня, отловленного на разных станциях водохранилищ, были меньше, чем в случае сравнения кислотных и нейтральных озер.

Сопоставление полученных результатов по накоплению ртути в окуне с данными по численности и биомассе фито-, зоо-, бактериопланктона и зообентоса на этих станциях подтвердило закономерности установленные на озерах, но не в полном объеме. Содержание металла в мышцах было выше там, где регистрировались максимальные значения биомассы зоопланктона и минимальные фитопланктона и зообентоса. Поскольку накопление ртути в организме рыб есть функция возраста, уровень достоверности возрастал, если в регрессионном анализе использовали показатель, нормализованный по возрасту рыбы – содержание Hg в мышцах (мг/кг)/возраст рыбы, годы.

В третьих, интенсивность линейного роста рыб может рассматриваться как существенный фактор, влияющий на бионакопление ртути. Представители быстро растущих видов, например налим, судак или

щука, к 5-летнему возрасту в Рыбинском водохранилище достигают массы 1.0–1.5 кг, в то время как окунь – только 200 г. Окунь из кислотных озер растет еще медленнее и его вес не всегда превышает 100 г. Среди одноразмерных рыб окунь имеет как наибольший возраст, так и самое высокое содержание ртути в мышцах.

К этому следует добавить, что выведения метилированных форм ртути из организма рыб практически не происходит. То есть, если рыба голодает и теряет массу тела, концентрация ртути в мышцах увеличивается.

Высокие токсические свойства соединений ртути и особенно метилированных форм хорошо исследованы на теплокровных животных. Современные высокие уровни накопления этого металла в рыбе внутренних водоемов вызывает тревогу не только по отношению к здоровью человека, но и диких животных и птиц. Негативные последствия для здоровья представителей фауны проанализировали специалисты в США и сделали оценку безопасного потребления метилртути, которое составило 26 и 18 мкг/кг веса в день для рыбоядных птиц и зверей соответственно. Эти показатели более чем на два порядка выше рекомендованных нормативов для человека. И, тем не менее, содержание ртути в мышцах некрупного окуня (30–100 г) из кислотных озер Карелии, Вологодской и Костромской областей находится в пределах 0.4–2.4 мг/кг. Следовательно, безопасное ежедневное потребление такой рыбы птицей массой в один килограмм (масса скопы приблизительно вдвое меньше), составляет 25–60 г. Для животных, например выдры, на 30% меньше. В связи с этим возникает закономерный вопрос. Насколько безопасны такие уровни содержания ртути для самой рыбы? Или беспозвоночных, которые поедают погибшую рыбу?

Вопросы

1. Каковы основные источники эмиссии в атмосферу ртути природного и антропогенного характера?
2. Какие основные пути миграции и трансформации ртути в атмосфере и гидросфере?
3. Какие соединения ртути находятся в основном в воде и какие в живых организмах? Почему?
4. Почему рыба из кислотных озер накапливает ртуть интенсивней, чем рыба из циркумнейтральных озер?

5. При каких абиотических показателях, и при какой трофической структуре экосистемы озера происходит интенсивное накопление ртути в конечном звене пищевой цепи?

Рекомендуемая литература

Материалы регулярно проводимых международных конференций:

International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP), последняя в 2006 г.

Заключение

За кисление поверхностных вод представляет собой одно из самых распространенных загрязнений в глобальном масштабе. Тысячи рек и озер Северного полушария подвержены кислотному воздействию природного или антропогенного характера. Методы оценки такого влияния на экосистемы озер несовершенны и в настоящее время. Основная причина – исключительная вариабельность сочетания природно-климатических условий (количество атмосферных осадков и их химический состав, геохимические особенности регионов и ландшафтов, характер питания водоемов и структура растительного покрова на водосборном бассейне) и степени антропогенной нагрузки (количество окислов серы и азота, выпадающих на поверхность водоема или системы озеро/водосбор).

Анализ имеющихся в настоящее время данных свидетельствует о том, что наиболее значимыми причинами закисления озер является приток органических анионов с заболачиваемого водосбора и атмосферное поступление минеральных кислот (серной в первую очередь) антропогенного происхождения. Остальные причины, включая мелиорацию верховых болот и вулканическую активность, носят ограниченный характер – как по времени, так и территориально.

Максимальное количество чувствительных к кислотному загрязнению озер (низкая минерализация воды) в России расположено в Карело-Кольском регионе. На территории Центрального и Северного озерного регионов находятся озера как с низкой минерализацией воды, чувствительные к кислотному воздействию, так и с высокой минерализацией, устойчивые к атмосферному антропогенному закислению. Чувствительные водоемы здесь сконцентрированы на верховых болотах и водоразделах речных бассейнов.

Водный режим гумифицированных водоемов северной части России формируется за счет притока высоко цветных вод из заболоченных водосборов. Поэтому вклад органических анионов в процесс закисления этих озер можно считать весьма существенным. Особенно большое влияние органические кислоты оказывают на формирование статуса гумифицированных (цветность воды более 200 градусов) озер с переходными значениями рН воды (5.4–6.4) Максимальное содержание сульфатов антропогенной природы отмечается в воде сильно закисленных озер ($\text{pH} < 5.0$).

Озера с минимальным удельным водосбором на верховых болотах представляют собой природный осадкосборник. Химический состав воды в них практически идентичен атмосферным выпадениям и характеризуется кислой реакцией среды, отсутствием гидрокарбонатов, высоким содержанием сульфатов и низкими концентрациями двухвалентных катионов, растворенного органического вещества, железа. Преобладание сульфатов над остальными анионами указывает на антропогенную природу их закисления.

В карельских озерах снижение pH воды приводит к увеличению содержания Al, токсичного для гидробионтов, в масштабах, соизмеримых с таковым в водоемах Норвегии, в то время как в озерах Вологодской области увеличение содержания этого металла незначительно.

Из заболоченных бассейнов, площадь которых на европейском севере России велика, в воды озер выносятся существенно меньшее количество сульфатов по сравнению с тем, которое поступает на водосборы из атмосферы: водосборные бассейны эффективно удаляют атмосферные кислоты (до 30% в Карелии и до 70% в Вологодской области).

Наиболее подвержены антропогенному закислению озера северо-запада европейской территории России. Этот район характеризуется максимальной озерностью, высокой чувствительностью водосборов к кислотному загрязнению и высоким уровнем антропогенного поступления серосодержащих соединений. Донные отложения закисленных озер показывают при тестировании острую или хроническую токсичность.

Снижение уровня pH воды в озерах приводит к изменениям в структуре сообществ гидробионтов и функционировании экосистем в целом за счет токсического действия ионов H^+ и других факторов среды, так или иначе связанных с ацидификацией.

В ацидных озерах происходят изменения в круговороте органического вещества и скорости продукционно-деструкционных процессов. Снижается уровень первичной продукции, замедляется минерализация органического вещества как в толще воды, так и в донных отложениях. Вследствие этого, трофический статус озер снижается, как правило, до уровня олиго- или дистрофии, реже встречаются слабо мезотрофные водоемы. Подавление процессов деструкции органического вещества в ацидных озерах, особенно в зимний период, способствует их дальнейшему закислению, так как в этих водоемах, в отли-

чие от нейтральных, всегда наблюдается высокое содержание кислорода вплоть до дна. В результате чего, строго анаэробный процесс редукции сульфатов в поверхностном слое донных отложений замедляется, либо полностью подавлен. Низкое содержание автохтонного легко гидролизуемого органического вещества в кислотных озерах не способствует сульфатредукции и другим бактериальным процессам.

Снижение видового богатства в сообществах практически всех исследованных групп организмов кислотных озер можно рассматривать как правило. В сообществах закисленных озер происходит изменение состава доминантных форм и соотношения видов по обилию, снижается число таксонов, обнаруживаемых стандартными методами лова, и показатели видового разнообразия. Формируются ценозы с высоким уровнем доминирования, что приводит к массовому развитию 1–2 видов (монодоминантные сообщества). При этом в составе сообществ фитопланктона преобладают стенобионтные ацидофильные или ацидотолерантные формы, в то время как в сообществах зоопланктона, зообентоса и зооперифитона массовое развитие получают эврибионтные организмы. Исчезновение из кислотных озер рыб планктофагов (плотвы и уклей) способствует развитию крупных форм в сообществах зоопланктона, которые формируют довольно высокую биомассу. Обеднение видового состава беспозвоночных в кислотных озерах имеет следствием изменение паразитофауны рыб, так как беспозвоночные являются промежуточными хозяевами для многих паразитов.

В отличие от нейтральных озер, где окунь преимущественно хищничает, в кислотных озерах спектр питания окуня включает разнообразные группы беспозвоночных. Для окуня из кислотного светловодного озера характерно значительное наполнение (по биомассе) желудков и кишечника зоопланктоном, личинками поденок, веснянок, ручейников, в то время как в желудках и кишечниках окуня из кислотного гумифицированного озера имагинальные стадии насекомых и пауки представляют соизмеримые с выше указанными группами величины.

Плотность атмосферных выпадений ртути на территории России (20–45 г/м² в год) такова, что при полном поглощении рыбой металла, выпадающего только на поверхности водоема без учета водосборного бассейна, уровни накопления за 1 год превышали бы предельно допустимые значения в 2–20 раз и составили в абсолютных значениях 1–10 мг/кг. Однако, к этим величинам приближаются показатели накопления ртути только в рыбе из кислотных озер.

При снижении уровня pH воды происходит угнетение процессов бактериального разложения органического вещества и в озере формируется благоприятный кислородный режим. Соединения ртути не захораниваются в форме сульфидов в донных отложениях, а включаются в потоки органического вещества, увеличивается доля метилированной формы ртути – биологически доступной для гидробионтов. Снижение биомассы фитопланктона и низкий уровень процессов первичной продукции усиливает роль аллохтонного органического вещества – основного переносчика ртути в поверхностном стоке. В питании окуня, относительно медленно растущего вида, преобладают личиночные и имагинальные формы насекомых с продолжительным жизненным циклом, а не молодь рыб (более качественный рацион питания), как это характерно для нейтральных водоемов. Все это приводит к тому, что до 80% ртути в экосистемах кислых озер находится в рыбе и беспозвоночных, в то время как для нейтральных озер этот показатель не превышает 30%.

Основные показатели экологического состояния озер

Показатель	Водоемы	
	циркум-нейтральные (pH 6.6–8.5)	ацидные (pH < 5.0)
Химический класс вод	гидрокарбонатный	сульфатный
Трофический статус	олиго-, мезо-, эвтрофные	олиго- и дистрофные
Уровень бактериальной деструкции	обычный для водоемов региона	ниже в 2–3 раза
Число видов в сообществах (определенное за 1 дату наблюдений или в пробе)	(до 25)	снижается в 2 и более раз
Индекс разнообразия Шеннона (средний за вегетационный сезон)	выше 2.0	1.0–2.0

Показатель	Водоемы	
	циркум-нейтральные (pH 6.6–8.5)	ацидные (pH < 5.0)
Индекс доминирования Симпсона	менее 0.4 (обычно 0.2–0.35)	более 0.4 (обычно 0.5–0.8)
Соотношение таксонов в сообществах макрофитов	отсутствие <i>Sphagnum</i>	массовое развитие <i>Sphagnum</i>
- фитопланктона	высокое богатство видов синезеленых и диатомовых водорослей многие из которых доминируют	отсутствие в числе доминантов большинства видов синезеленых и диатомовых. Доминирование золотистых и зеленых
- зоопланктона	доминирует комплекс видов, свойственный нейтральным водоемам региона в т.ч. крупные пелагические <i>Daphnia</i> и <i>Bosmina</i> . Высокая числ. Cyclopoida и Rotatoria	преобладают эврибионтные, эвритопные Cladocera и Diaptomidae. Низкая численность Cyclopoida и Rotatoria
- бентоса	высокое богатство видов	редуцированные сообщества, в которых отсутствуют большинство видов моллюсков, пиявок, поденок
- ихтиофауны	обязательно присутствуют карповые	обитают только окунь (окунь и щука; окунь и ерш)
- паразитофауны рыб	до 20 видов	до 4 видов
Содержание ртути в мышцах окуня, мг/кг сырого веса	менее 0.3	0.5–3.0

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Вопросы	4
Рекомендуемая литература.....	4
Лекция 1	
ИСТОРИЯ ВОПРОСА.....	5
Вопросы	10
Рекомендуемая литература.....	10
Лекция 2	
ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ЗАКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД	11
Вопросы	13
Рекомендуемая литература.....	13
Лекция 3	
КИСЛОТООБРАЗУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ И АЗОТА. ФОРМИРОВАНИЕ, АТМОСФЕРНЫЙ ПЕРЕНОС И ВЫПАДЕНИЕ С ОСАДКАМИ	14
Вопросы	26
Рекомендуемая литература.....	26
Лекция 4	
ТРАНСФОРМАЦИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА ВОДОСБОРНЫХ БАССЕЙНАХ И В ОЗЕРАХ	28
Вопросы	32
Рекомендуемая литература.....	33
Лекция 5	
МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОЗЕРА.....	34
Вопросы	39
Рекомендуемая литература.....	39
Лекция 6	
РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК ОКИСЛОВ СЕРЫ ДЛЯ АНАЛИЗА МАСШТАБОВ АНТРОПОГЕННОГО ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР.....	40
Вопросы	47
Рекомендуемая литература.....	48
Лекция 7	
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДЫ МАЛЫХ ОЗЕР СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	48
Вопросы	56
Рекомендуемая литература.....	56
Лекция 8	
СОДЕРЖАНИЕ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ ОЗЕР АЛЮМИНИЯ	57
Вопросы	59
Рекомендуемая литература.....	59

Лекция 9	
ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ АЦИДНЫХ ОЗЕР	60
Вопросы	64
Рекомендуемая литература.....	65
Лекция 10	
РЕАКЦИЯ ГИДРОБИОНТОВ НА СНИЖЕНИЕ УРОВНЯ pH ВОДЫ	65
Вопросы	73
Рекомендуемая литература.....	73
Лекция 11	
РТУТЬ В ЭКОСИСТЕМАХ АЦИДНЫХ ОЗЕР	74
Вопросы	87
Рекомендуемая литература.....	88
Заключение.....	89