

ДИНАМИКА ТЕХНОГЕННОЙ МИГРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА В ДЕЯТЕЛЬНОМ СЛОЕ

В.Н. Макаров

*Институт мерзлотоведения имени П.И. Мельникова СО РАН,
677010, Якутск, ул. Мерзлотная, 36, Россия; makarov@mpi.ysn.ru*

Одним из наиболее важных для всего живого химических элементов является азот. Результаты изучения миграции минеральных соединений азота в грунтах многолетнемерзлых пород и сезонноталого слоя в жилых и промышленных зонах г. Якутска рассмотрены в работе. Концентрация соединений азота в многолетнемерзлых кайнозойских аллювиальных отложениях надпойменных террас в пересчете на азот относительно равномерна. Наблюдается четкая зависимость концентрации соединений азота в грунтах сезонноталого слоя г. Якутска от продолжительности антропогенного воздействия. Скорости поступления соединений азота в грунты сезонноталого слоя в жилых зонах города на протяжении периода антропогенного воздействия (около 300 лет) оставались достаточно постоянными. В промышленной зоне города накопление соединений азота в грунтах этого слоя возрастает более чем на порядок.

Сезонноталый слой, многолетнемерзлые породы, техногенез, азот, миграция

TEMPORAL VARIATION IN ANTHROPOGENIC NITROGEN INPUTS TO THE ACTIVE LAYER

V.N. Makarov

*Melnikov Permafrost Institute, SB RAS,
677010, Yakutsk, Merzlotnaya str., 36, Russia; makarov@mpi.ysn.ru*

Nitrogen is an essential nutrient for all living organisms. The results of investigation on migration of mineral nitrogen compounds into the active layer and permafrost in the residential and industrial zones of the city of Yakutsk are discussed. Concentration of nitrogen compounds is relatively uniform in perennially frozen Cenozoic alluvial deposits on the Lena River terraces. Concentration of nitrogen compounds in the active layer distinctly correlates with the period of anthropogenic impact. The flux of nitrogen compounds to the active layer of the residential areas has been relatively constant over the 300 years of anthropogenic impact. In the industrial zone, accumulation of nitrogen compounds in the active layer increases by more than one order of magnitude.

Active layer, permafrost, anthropogenic impact, nitrogen, migration

ВВЕДЕНИЕ

Азот – самый широко распространенный в атмосфере и редкий в земной коре элемент. Это наиболее важный химический элемент для всего живого, начиная от вирусов и простейших микроорганизмов и кончая высокоорганизованными животными и человеком. Глобальный биогеохимический цикл азота обстоятельно рассмотрен в публикациях К. Делвича [1972] и А.И. Перельмана [1972]. В исследованиях В.А. Ковды [1976] проанализирован и обобщен материал о нарушениях биогеохимического цикла азота в результате антропогенного воздействия. Именно в этих условиях происходит интенсивное загрязнение окружающей среды из-за поступлений из атмосферы, а также за счет твердых и жидких отходов. Развитие промышленности, энергетики, транспорта – все это приводит к появле-

нию мощного потока азота, изменяющего его природный цикл. В то же время большинство исследователей не рассматривали особенности распределения соединений азота в криогенных ландшафтах.

Цель данной работы – изучение распределения азота и его соединений в грунтах сезонноталого слоя (СТС) и многолетнемерзлых породах (ММП) и влияния городских антропогенных источников на поступление азота в компоненты ландшафта.

Геохимическая роль соединений азота в криогенных ландшафтах до сих пор до конца не изучена, что подтверждается экспериментально установленным фактом аномального увеличения скорости окисления HNO_2 в области отрицательных температур [Takenaka et al., 1992].

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже приведены результаты изучения миграции минеральных соединений азота в грунтах сезонноталого слоя на территории г. Якутска. Якутск является одним из старейших городов северо-востока России (основан в 1632 г.), и на его территории существуют районы, история развития которых насчитывает 350–370 лет (рис. 1). Такой длительный период антропогенного воздействия на криолитозону позволяет оценить временную динамику объемов поступления и концентрации соединений азота в грунты СТС городской территории.

В геологическом отношении территория города и его окрестностей находится в пределах древнего прогиба Сибирской платформы, заполненного морскими отложениями мезозойского возраста (конгломераты, песчаники), перекрытыми более поздними отложениями неогенового и четвертичного возраста (пески, лессовидные суглинки).

Территория города расположена на древней эрозионно-аккумулятивной равнине, охватывающей пойму, первую и вторую надпойменные террасы с абсолютными отметками от 85 до 105 м. На надпойменных террасах в районе Якутска развиты черноземно-луговые и лугово-черноземные почвы, на отдельных участках первой надпойменной террасы – дерново-луговые аллювиальные почвы. В большинстве своем почвы засолены.

Мощность многолетней мерзлоты в районе города 200–250 м. Время промерзания аллювиальных отложений надпойменных террас р. Лены в районе г. Якутска оценивается в 10 тыс. лет. Согласно радиоуглеродным датировкам растительных остатков из нижней части разреза первой террасы, возраст на глубинах 9–12 м лежит в интервале 9,6–11,6 тыс. лет [Гриненко и др., 1995]. Температура мерзлых пород зависит от возраста застройки города и на глубине 10 м составляет $-2...-8^{\circ}\text{C}$, мощность сезонноталого слоя изменяется от 1,5 до 3,5 м. Многолетнемерзлые аллювиальные отложения надпойменных террас р. Лены, на которых расположен Якутск, сложены преимущественно мелко- и тонкозернистыми песками.

Городские почвогрунты вблизи поверхности (0,10–0,20 м) представлены в основном песками

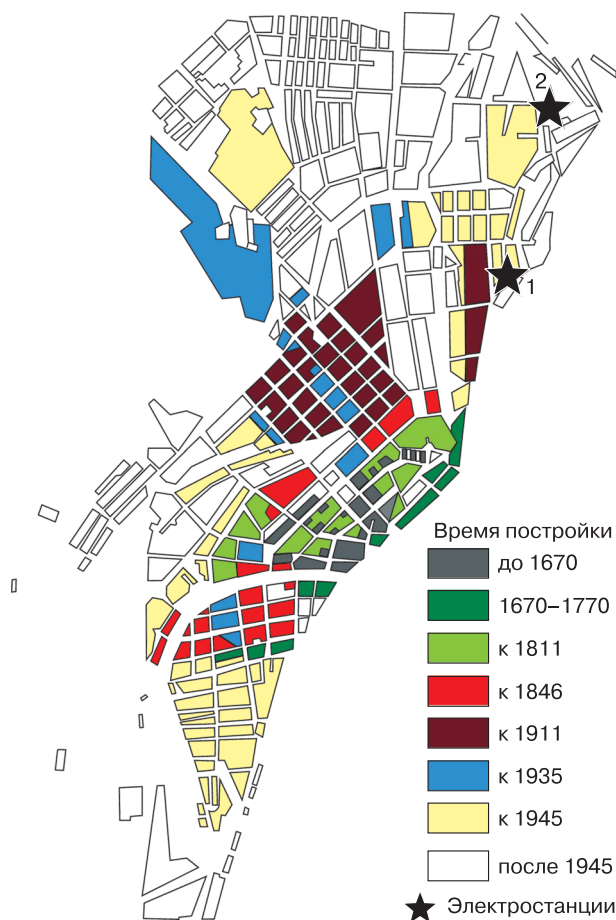


Рис. 1. Хронология застройки территории г. Якутска.

1 – Якутская ТЭЦ; 2 – Якутская ГРЭС.

и супесями, очень пестрыми по химическому составу солей. В различных районах города могут преобладать хлоридные, сульфатные или карбонатные соли. Засоленность грунтов изменяется от 0,021 % (незасоленные грунты) до 3,24 % (сильнозасоленные грунты преимущественно в старой части г. Якутска). Средний (161 проба) химический состав почвогрунтов верхнего горизонта (0,10–0,20 м) приведен в табл. 1.

Современная концентрация соединений азота в верхнем горизонте городских почвогрунтов из-

Таблица 1. Средний химический состав почвогрунтов

Распределение	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	pH	Eh, мВ	Соленость, %
	мг-экв.										
Минимум	0,075	0,021	0,044	0,011	0,053	>0,01	0,019	0,024	6,45	121	0,021
Максимум	16,99	16,99	33,12	4,87	4,85	0,864	27,60	34,15	9,99	478	3,24
Среднее	0,93	0,74	4,18	0,26	0,73	0,06	1,89	2,20	7,90	355	0,31

меняется от 0,0024 до 1,3930 мг-экв., в среднем составляя 0,062 мг-экв. Дисперсия концентраций соединений азота максимальна для нитратного азота – четыре порядка (0,0002–1,1280 мг-экв.). Наиболее равномерно распределены аммонийные формы азота – 0,002–0,130 мг-экв. В почвогрунтах преобладает нитратная форма азота, которой представлено около 72 % суммарного азота. Соотношение различных форм азота в почвогрунтах можно представить следующим рядом: NO_3^- (72 %) > NH_4^+ (26 %) > NO_2^- (2 %).

Концентрация минеральных соединений азота – аммонийных, нитратных и нитритных солей – изучалась в талых и мерзлых (сезонотальных и многолетнемерзлых) грунтах, вскрытых буровыми скважинами на территории г. Якутска. Скважины глубиной 10–15 м бурились в селитебных и промышленных зонах города с различными периодами антропогенного воздействия – от 30 до 350 лет. Скважины располагались на ровной поверхности на удалении от современных локальных источников загрязнения бытовыми отходами. Проходка скважин осуществлялась без промывки с полным отбором керна.

Химический состав керна скважин исследовался в лаборатории Института мерзлотоведения СО РАН методами электрофореза (аналитики Л.Ю. Бойцова и О.В. Шепелева). Чувствительность анализа для различных соединений азота составила (мг-экв.): NH_4^+ – 0,003; NO_3^- – 0,0005; NO_2^- – 0,0002.

Концентрация соединений азота в многолетнемерзлых кайнозойских аллювиальных отложениях надпойменных террас в пересчете на азот относительно равномерна и изменяется в пределах 0,0019–0,0280 мг-экв., в среднем – 0,0127 мг-экв. (табл. 2).

В многолетнемерзлых отложениях преобладают аммонийные формы азота, составляющие около 95 % суммарного азота, при очень низком влиянии нитритных форм (0,1 %). Соотношение различных форм азота в многолетнемерзлых отложениях можно представить следующим рядом: NH_4^+ (95 %) > NO_3^- (4,9 %) > NO_2^- (0,1 %).

Учитывая относительное постоянство концентрации соединений азота в ММП, можно про-

следить динамику изменения их концентрации в грунтах СТС, т. е. в зоне температурных колебаний и интенсивного антропогенного воздействия, на протяжении исторического периода развития города и в районах с различной длительностью и интенсивностью освоения.

Концентрация соединений азота в городских грунтах СТС колеблется в пределах трех (NH_4^+ , NO_2^-) – четырех (NO_3^-) порядков – от 0,0001 до 0,4820 мг-экв. и составляет в среднем 0,234 мг-экв. В грунтах СТС наиболее распространены аммонийные формы азота, составляющие 3/4 суммарного азота. По уменьшению количества азота в грунтах различные его формы группируются в следующий ряд: N-NH_4^+ (73 %) > N-NO_3^- (25 %) > N-NO_2^- (2 %).

Накопление N-NH_4^+ в грунтах криолитозоны может быть связано с замедлением скорости нитрификации при высоких рН (>8) среды и низких температурах, а также преобладанием аммонийной группы в составе атмосферных выпадений. По наблюдениям 2007 г. [Макаров, 2010], среднее содержание аммонийного азота в атмосферных осадках в г. Якутске составило около 72 % от общего количества (ΣN) соединений азота: N-NO_3^- – 0,140 мг/л (27,9 %); N-NO_2^- – 0,002 мг/л (0,4 %); N-NH_4^+ – 0,360 мг/л (71,7 %); ΣN – 0,502 мг/л (100 %).

Поступление азота в грунты СТС селитебной зоны г. Якутска происходило более-менее равномерно на протяжении всего “допромышленного” периода развития города и зависело прежде всего от продолжительности антропогенного воздействия (табл. 3). В пределах селитебной зоны города, где отсутствуют промышленные предприятия, концентрация азота колеблется от 0,0016 до 0,2680 мг-экв. Максимальные концентрации $\text{N}_{\text{общ}}$ (0,209–0,268 мг-экв.) приурочены к старой части города, где продолжительность антропогенного воздействия составляет от 150–200 до

Таблица 2. Концентрация соединений азота в многолетнемерзлых горных породах (глубина 4–15 м), мг-экв.

Распределение	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$\text{N}_{\text{общ}}$
Минимум	0,0025	0,0001	0,0001	0,0019
Максимум	0,0360	0,0004	0,0090	0,0280
Среднее	0,0157	0,0002	0,0027	0,0127
Суммарное	0,0122	0,0001	0,0006	0,0129

Таблица 3. Зависимость концентрации соединений азота в грунтах СТС г. Якутска от продолжительности антропогенного воздействия, мг-экв.

Продолжительность техногенеза, лет	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$\text{N}_{\text{общ}}$
300	0,2203	0,0283	0,3869	0,2680
150–200	0,1290	0,0006	0,4820	0,2090
100	0,0738	0,0012	0,0170	0,0620
60	0,0397	0,0034	0,0858	0,0520
Промышленная зона				
30–40	0,3557	0,0431	0,4865	0,3990

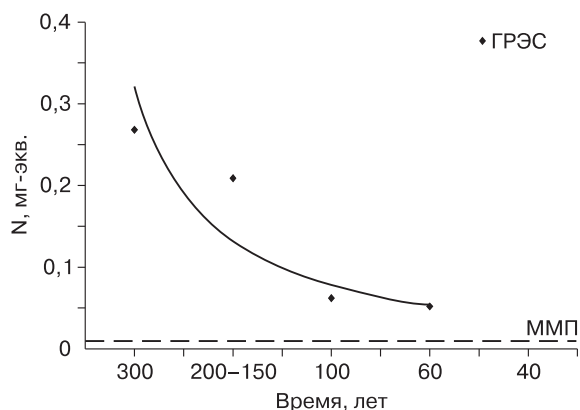


Рис. 2. Зависимость концентрации азота в грунтах СТС промышленных и селитебных зон г. Якутска от продолжительности техногенеза.

300 лет. Минимальные содержания $N_{\text{общ}}$ (0,0016–0,0520 мг-экв.) установлены в молодых районах города с длительностью антропогенного воздействия менее 80 лет.

Северная промышленная часть города, где сосредоточены объекты энергетики, аэропорт и др., подвергается интенсивному техногенному воздействию в течение последних 30–40 лет. Концентрация азота в грунтах СТС этой части города составляет 0,399 мг-экв., что в 40 раз выше, чем в многолетнемерзлых отложениях (см. табл. 3).

Техногенное воздействие, связанное в основном с атмосферными выбросами объектов энергетики в промышленной зоне города, привело к резкому увеличению поступления соединений азота в грунты СТС. Наблюдается четкая зависимость концентрации соединений азота в грунтах СТС от продолжительности антропогенного воздействия (рис. 2).

Скорость поступления соединений азота в грунты СТС в селитебных зонах города до середины XX в. оставалась относительно постоянной (в среднем – 0,000 89 мг-экв/год), накопление азота в грунтах СТС этих зон зависело от продолжительности антропогенного воздействия.

В промышленной зоне города ежегодное поступление соединений азота в грунты СТС, связанное в основном с атмосферными выбросами объектов энергетики, увеличилось более чем на порядок – до 0,013 30 мг-экв/год (табл. 4), что привело к резкому увеличению концентрации азота в грунтах СТС.

Наибольшее увеличение скорости поступления соединений азота в грунты СТС промышленной зоны города по сравнению с селитебными районами характерно для нитритов.

Таблица 4. Интенсивность поступления соединений азота в грунты СТС г. Якутска в различные периоды антропогенного воздействия, мг-экв/год

Продолжительность техногенеза, лет	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$N_{\text{общ}}$
<i>Селитебная зона</i>				
300	0,000 70	0,000 09	0,001 29	0,000 89
150–200	0,000 43	0,000 002	0,001 60	0,001 20
100	0,000 25	0,000 004	0,000 06	0,000 60
60	0,000 13	0,000 011	0,000 20	0,000 87
Среднее	0,000 38	0,000 02	0,000 63	0,000 89
<i>Промышленная зона</i>				
30–40	0,012	0,0014	0,016	0,013 30
Промышленная/ селитебная зоны	32	70	25	15

Интересно, что в северной промышленной части города (в зоне влияния выбросов электростанций) наблюдается и максимальное содержание диоксида азота в атмосфере Якутска – 6–21 млрд⁻¹ (рис. 3), что в 30–100 раз превышает фоновые концентрации [Ohta et al., 1995].

ВЫВОДЫ

Установлена зависимость концентрации азота в грунтах сезонноталого слоя промышленных и селитебных зон городской территории от продолжительности техногенеза.

Концентрация соединений азота в многолетнемерзлых кайнозойских аллювиальных отложениях в районе г. Якутска относительно равномерна и изменяется в пределах одного порядка – 0,002–0,013 мг-экв. (в пересчете на азот).

Скорость поступления соединений азота в грунты СТС в селитебных зонах города на протяжении периода слабого антропогенного воздействия до середины XX в. (около 300 лет) оставалась относительно постоянной, в среднем – 0,000 89 мг-экв/год. Накопление азота в грунтах СТС селитебной зоны Якутска происходило более-менее равномерно на протяжении всего “допромышленного” периода развития города и зависело прежде всего от продолжительности антропогенного воздействия.

В промышленной зоне города накопление соединений азота в грунтах СТС увеличилось более чем на порядок (до 0,013 30 мг-экв/год), что привело к росту концентрации азота в 2–5 раз в грунтах СТС по сравнению с селитебными зонами.

Как в многолетнемерзлых породах, так и в грунтах сезонноталого слоя селитебных и промышленных зон города преобладают аммонийные формы азота, составляющие 3/4 суммарного азота.

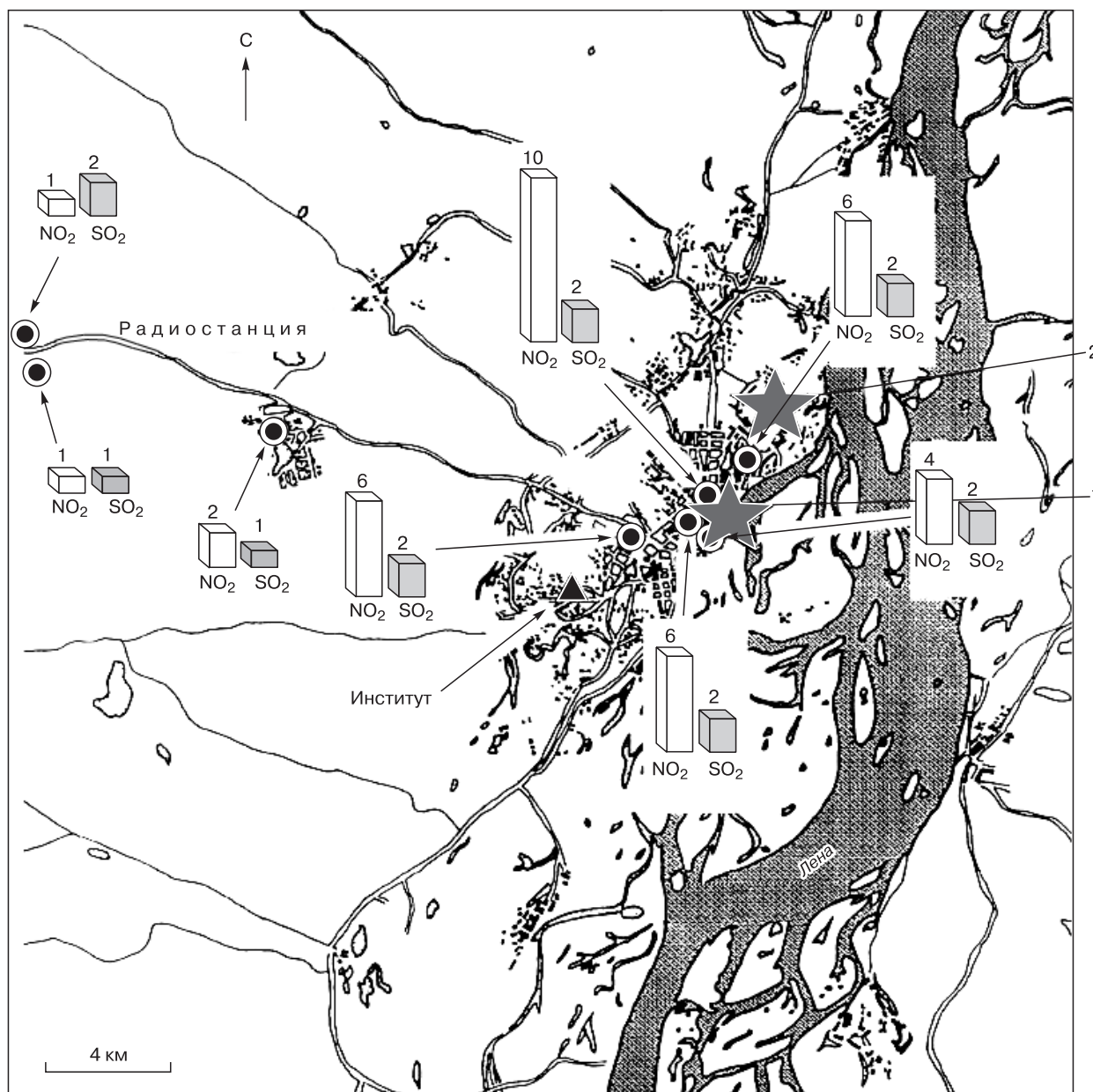


Рис. 3. Содержание диоксида азота и серы (млрд⁻¹) в атмосфере Якутска [Ohta et al., 1995].

1 – Якутская ТЭЦ; 2 – Якутская ГРЭС.

Литература

Гриненко В.С., Камалетдинов В.А., Сластенов Ю.Л., Щербаков О.И. Геологическое строение Большого Якутска // Региональная геология Якутии. Якутск, Изд-во Якут. ун-та, 1995, с. 3–20.

Делвич К. Круговорот азота // Биосфера. М., Мир, 1972, с. 105–119.

Ковда В.А. Биогеохимические циклы в природе и их нарушение человеком // Биогеохимические циклы в биосфере. М., Наука, 1976, с. 19–85.

Макаров В.Н. Азот в окружающей среде Якутии. Якутск, ИМЗ СО РАН, 2010, 68 с.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., Недра, 1972, 288 с.

Ohta S., Murao M., Fukasawa T., Makarov V.N. Summer concentration of atmospheric pollutants in Urban and Rural areas of Siberia // J. Glob. Environ. Engin. Jap., 1995, vol. 1, p. 15–25.

Takenaka N., Ueda A., Maeda Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution // Nature, 1992, vol. 358, p. 736–738.

Поступила в редакцию
10 февраля 2011 г.