

Азотсодержащие вещества в снеге районов падения ступеней ракеты-носителя «Протон» в 2009–2019 гг.

© 2021 г. И.Н. Семенов^{1*}, А.В. Шарапова¹, Т.В. Королева¹,
Г.В. Клинк², П.П. Кречетов¹, С.А. Леднев¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;

²Институт проблем передачи информации им. А.А. Харкевича РАН, Москва, Россия

*semenkov@geogr.msu.ru

Nitrogen-containing substances in the snow of the fall areas of the Proton launch vehicle stages in 2009–2019

I.N. Semenov^{1*}, A.V. Sharapova¹, T.V. Koroleva¹, G.V. Klink², P.P. Krechetov¹, S.A. Lednev¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;

²Institute for Information Transmission Problems (Kharkevich Institute), Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*semenkov@geogr.msu.ru

Received May 20, 2020 / Revised August 6, 2020 / Accepted March 19, 2021

Keywords: *geochemical assessment, transportation, snow, arid regions, ammonium, nitrate, nitrite.*

Summary

The article presents analysis of the snow pollution caused by flights of the Proton launch vehicles launched from the Baikonur cosmodrome in 2009–2019. Data on 1477 snow samples collected in areas in Central Kazakhstan, south-east of Western Siberia, and north-east of the Altai are summarized to assess the pollution. In the uninhabited areas in Central Kazakhstan, where rocket fuel is spilled, pollution of snow was detected at 18 fall sites at a distance of up to 10 m from the fragments of the stages. The background value of pH is estimated as 6.6 ± 0.9 . The following nitrogen-containing compounds (mg/l) were found in snow taken in the unpolluted territories of Central Kazakhstan: NO_3^- (2.3 ± 3.4), NH_4^+ (0.75 ± 0.98) and to a lesser extent NO_2^- (0.015 ± 0.019); asymmetric dimethylhydrazine and nitrosodimethylamine were not detected. The chemical composition of snow in the fall areas of the second stage of the Proton launch vehicle is in a good agreement with the background level of nitrogen-containing substances of natural origin. There were no traces of the rocket fuel. Thus, in the snow on the Ketsko-Tym plain (south-east of Western Siberia) and north-east of Altai, the background content of nitrogen-containing substances is equal, respectively (mg/l): NO_3^- (0.36 ± 0.28 and 0.47 ± 0.59); NH_4^+ (< 0.05 and 0.20 ± 0.27); NO_2^- (0.048 ± 0.016 and 0.027 ± 0.073), which is determined by regional features and distance from sources of nitrogen-containing substances. The data obtained allow us to conclude that the areas of the rocket falls on the above territories are not an environmental hazard to the environment by the concentration of nitrogen-containing substances in the snow.

Citation: Semenov I.N., Sharapova A.V., Koroleva T.V., Klink G.V., Krechetov P.P., Lednev S.A. Nitrogen-containing substances in the snow of the fall areas of the Proton launch vehicle stages in 2009–2019. *Led i Sneg. Ice and Snow*. 2021. 61 (2): 301–310. [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673421020090.

Поступила 20 мая 2020 г. / После доработки 6 августа 2020 г. / Принята к печати 19 марта 2021 г.

Ключевые слова: *фоновый геохимический мониторинг, транспорт, снег, аридные территории, аммоний, нитраты, нитриты.*

Обобщены данные по 1477 пробам снега из районов падения ступеней ракеты-носителя «Протон» в Центральном Казахстане, на юго-востоке Западной Сибири и северо-востоке Алтая. В безлюдных территориях Центрального Казахстана, куда попадает ракетное топливо, достоверное загрязнение снега установлено на расстоянии не более 10 м от фрагментов падения первой ступени. Химический состав снега районов падения второй ступени (юго-восток Западной Сибири и северо-восток Алтая) отражает фоновые уровни азотсодержащих соединений природного происхождения и показывает отсутствие компонентов ракетного топлива. Очевидно, что районы падения и первой, и второй ступеней ракет-носителей «Протон», запускаемых с космодрома Байконур, не представляют собой зоны экологического бедствия.

Введение

К наиболее изученным источникам антропогенного поступления азотсодержащих соединений в окружающую среду относятся пожары, автотранспорт, системы отопления частного сектора,

предприятия топливно-энергетического комплекса, интенсивное сельское хозяйство и утилизация отходов. Экологический след ракетно-космической деятельности до сих пор изучен недостаточно, что приводит к росту социальной напряжённости среди населения, проживающего вблизи районов

падения отработавших ступеней ракет-носителей — специально отведённых незаселённых территорий, где в рамках работ по обеспечению экологической безопасности до и после каждого запуска ракет-носителей проводят мероприятия по обеспечению безопасности временно находящихся там людей, эвакуации фрагментов отработавших ступеней, ведомственному экологическому мониторингу и охране окружающей природной среды. Вместе с тем районы падения ступеней ракет-носителей часто неправомерно называют зонами экологического бедствия [1], хотя отнесение той или иной территории к таким зонам регламентируется Федеральным законом № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 г. и Приложением к Приказу Минприроды России № 45 от 06.02.95 г.

В отличие от большинства стран мира, где отработавшие ступени ракет-носителей падают главным образом в Мировой океан, районы падения ракет-носителей космодромов России и Китая расположены на суше [2, 3]. С космодрома Байконур запущено более 400 тяжёлых ракет-носителей «Протон», топливом которых служат несимметричный диметилгидразин (гептил — горючее) и азотный тетраоксид (N_2O_4 , или амил, — окислитель). Первые ступени ракет-носителей приземляются в Республике Казахстан, вторые — на юго-востоке Западной Сибири или северо-востоке Алтая. Гептил — реакционноспособен, хорошо смешивается с водой, активно участвует в биологических процессах, быстро окисляется с образованием около 300 соединений [4, 5], из которых только нитрозодиметиламин, наравне с гептилом, относится к веществам 1 класса токсичности [6]. Азотный тетраоксид также реакционноспособен, летуч и растворим в воде. Однако его содержание в компонентах экосистем не нормируется из-за быстрого распада на оксиды азота (NO_x^-). Количество поступающих компонентов ракетного топлива в почву во многом определяется погодными условиями: чем ниже температура, тем меньше испарение, а также скорость биотической и абиотической трансформации. Таким образом, максимальное количество компонентов ракетного топлива может поступать в ландшафты именно зимой [2, 3].

Цель исследований — по многолетним данным оценить уровни содержания и степень загрязнения снега азотсодержащими веществами в районах падения первой и второй ступеней ракеты-носителя «Протон», запускаемой с космодрома Байконур.

Районы исследования

Районы падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» общей площадью 3,4 тыс. км² расположены в полупустынных ландшафтах Центрального Казахстана с резко континентальным климатом. Из них в зимнее время в 2009–2019 гг. использовали четыре района общей площадью 2837 км² (рис. 1). Согласно классификации [7], все эти четыре района характеризуются холодным аридным климатом с преобладанием восточных ветров. Сомкнутый снежный покров мощностью более 5 см лежит с третьей декады декабря до первой декады марта. Распределение снега определяется условиями рельефа: на равнинах толщина снега не превышает 30 см, достигая 40–50 см в понижениях. Установление и сход снежного покрова совпадают с датами перехода температуры атмосферного воздуха через 0 °С: 7 ноября и 23 марта соответственно с отклонением в 10–12 дней. Среднесуточная температура атмосферного воздуха с начала января по вторую половину февраля опускается до –20 °С. Зимой возможны оттепели, частота которых увеличивается от февраля (доля дней с оттепелями 0,4%) к январю (0,8%), декабрю (2,2%) и ноябрю, марту (4,0–4,6) [3]. Преобладают ветры северного и северо-восточного направления, что минимизирует воздействие близлежащего г. Жезказган на рассматриваемую территорию.

Среди *районов падения второй ступени ракеты-носителя «Протон»*, расположенных в равнинной и горной местностях [2, 3], в зимнее время 2009–2019 гг. было исследовано два района. *Равнинный труднодоступный район* падения площадью 6,3 тыс. км², использовавшийся зимой за рассматриваемый период один раз, расположен в юго-восточной части Западной Сибири, в пределах *Кетско-Тымской возвышенности*. Он характеризуется снежным гумидным климатом с тёплым летом [7]. Среднемесячная температура января составляет –22 °С. Среднее годовое количество осадков — 480–520 мм, 20% которых выпадает с ноября по март. Снежный покров образуется в конце первой — начале второй декады октября, становится устойчивым (средняя толщина 30–40 см) с третьей декады октября — начала ноября и начинает таять в первой декаде апреля, полностью исчезая в начале мая. Зимой преобладают ветры юго-западных и южных направлений. Наиболее часто использовавшийся район падения вторых ступеней площадью

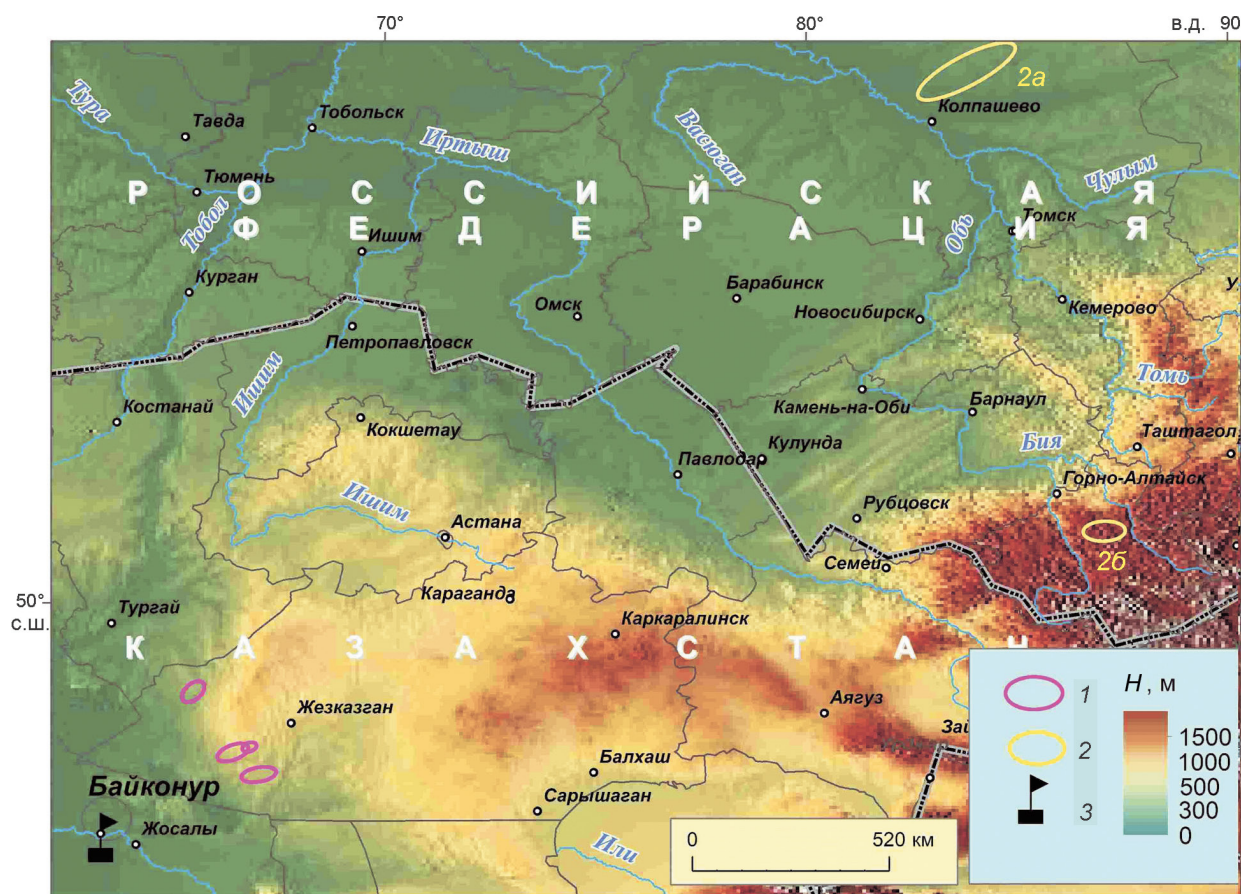


Рис. 1. Места проведения работ, приуроченные к эксплуатируемым в 2009–2019 гг. районам падения первой (1) и второй (2) ступеней ракет-носителей «Протон» (2а – на Кетско-Тымской возвышенности, 2б – на северо-востоке Алтая), запущенных с космодрома Байконур – 3

Fig. 1. Study area at the falling regions of the first (1) and second (2) stages of the Proton launch vehicle (2a – at the Ketsko-Tym plain, 2b – NE Altai), launched from the Baikonur Cosmodrome in 2009–2019 – 3

2,8 тыс. км² расположен в труднодоступных горах северо-востока Алтая с климатом от снежного гумидного с тёплым летом в низкогорьях до полярно-тундрового в высокогорьях [7]. Постоянный снежный покров (толщиной до 30 см на открытых участках и до 80 см в мезопонижениях рельефа) в низкогорьях появляется в октябре, в высокогорьях – в сентябре и полностью тает в третьей декаде апреля – начале мая. В низкогорьях среднемесячная зимняя температура воздуха опускается до -21°C , в среднегорьях – до -29°C , в высокогорьях – ниже -30°C [3].

За всю историю наблюдений в районах падения второй ступени ракет-носителей «Протон» не обнаружено следов химического загрязнения снега компонентами ракетного топлива [2, 3]. Это подтверждают и существующие модели, описывающие рассеяние гептила в верхних слоях атмосферы [8] и позволяющие рассматри-

вать труднодоступные районы падения второй ступени в качестве фоновых территорий [2].

Методы исследований

В районах падения первой ступени в Центральном Казахстане снежный покров средней мощностью $6,3 \pm 5,0$ см опробован в 18 местах падения ступеней в 2009–2019 гг., где на разном удалении от фрагментов отобрана 761 проба с глубины до 20 см через 1–2 дня после запуска. Основное число точек опробования (84%) расположено в непосредственной близости от источников потенциального химического воздействия – баков окислителя (17%) и горючего (18%), двигательных установок (30%) – и на удалении 1–3 и 5–10 м от них (6 и 12% соответ-

венно). Для оценки возможного аэрогенного загрязнения компонентами ракетного топлива и характеристики химического состава снега на фоновых участках пробы отбирали в 100–400 м с наветренной стороны от фрагментов (9%) и в 500–700 м с подветренной стороны (7%).

В районах падения второй ступени снег опробовали с глубины 0–5 см. Для контроля поступления загрязнителей пробы отбирали за 1–2 дня до и через 1–2 дня после каждого запуска ракеты-носителя. В 2010–2019 гг. на северо-востоке Алтая снег (710 проб) опробовали на высотах 440–2330 м над ур. моря на мониторинговых точках, расположенных на всей территории района падения и на сопредельной территории (20–40 км за его пределами). В декабре 2010 г. в районе падения на юго-востоке Западной Сибири было отобрано шесть проб.

Образцы снега после отбора медленно таяли в лаборатории при температуре 20–22 °С. В фильтрате талых вод определяли содержание NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ методом ионной хроматографии, гептила и нитрозодиметиламина – методом жидкостной хроматографии, величину рН – потенциметрически [3]. Кроме того, в районах падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» устанавливали содержание тетраметилтетразена (в 2009–2011 гг.) методом ионной хроматографии и формальдегида – фотоколориметрическим методом.

В районах падения первой ступени выделяли «загрязнённые» и «чистые» пробы с использованием критерия трёх сигм по аналогии с работой [3]. Для этого из начального массива фоновых и субфоновых проб ($n = 126$) по правилу трёх сигм ($\bar{x} \pm 3\sigma$, где \bar{x} – среднее, σ – стандартное отклонение) отбраковывали все выбросы, а именно: пробы, в которых в количестве «следы» обнаружены гептил, нитрозодиметиламин или тетраметилтетразен, содержание NO_2^- , NO_3^- и NH_4^+ превышало 0,2, 25 и 3,6 мг/л соответственно, а величина рН была больше 4,5–8,0. Далее для расчёта фоновых уровней выборку расширяли за счёт «чистых» проб, отобранных около фрагментов ступени и удовлетворяющих указанным ранее пороговым уровням для азотсодержащих веществ и рН. Установлено, что снег фоновых территорий Центрального Казахстана характеризуется отсутствием гептила и нитрозодиметиламина, содержит менее 0,090 мг/л NO_2^- , 18 мг/л NO_3^- и 3,6 мг/л NH_4^+ , а рН имеет в пределах 4,1–9,1. Уро-

вень значимости отличий выборочных средних P подсчитан с помощью теста Манна–Уитни.

Между исследованными показателями и метеорологическими параметрами (средние за 24 ч с момента пуска температура и влажность воздуха, давление, скорость ветра и толщина снега), измеренными на ближайшей к районам падения первой ступени метеостанции г. Жезказган (данные взяты из https://gp5.ru/Архив_погоды_в_Жезказгане), выполнен ранговый корреляционный анализ по Спирмену. Для районов падения второй ступени такой анализ провести невозможно в связи с большим разбросом по высоте мест опробования и очень редкой сетью метеостанций.

Результаты исследования

Химический состав снега районов падения первой ступени. На расстоянии до 10 м от фрагментов ступени загрязнение снега диагностировано в абсолютном большинстве отобранных проб (92%) при преимущественном отсутствии (72%) такового на фоновых и субфоновых территориях (рис. 2). Иными словами: среди 761 проанализированной пробы 585 проб, отобранных на удалении до 10 м от фрагментов первой ступени, характеризуются повышенной концентрацией азотсодержащих веществ и/или отклонением величины рН от типичных уровней, а 91 проба, отобранная на субфоновых территориях, удовлетворяет правилу трёх сигм по этим показателям.

За 2009–2019 гг. установлено семь проб снега (под баками горючего и двигательными установками на трёх пусках) с крайне высокой концентрацией гептила (1,0–2,5 г/л). Максимальные концентрации нитрозодиметиламина (50–240 мг/л, четыре пробы; по одной на четырёх обследованных местах падения) также обнаружены под баками горючего и двигательными установками. Экстремально высокое содержание NH_4^+ (60–670 мг/л, семь проб) выявлено исключительно под баками горючего на пяти пусках. Высокие концентрации NO_2^- (100–484 мг/л, восемь проб на пяти пусках), обусловленные трансформацией гептила и N_2O_4 , также приурочены к бакам горючего и окислителя; NO_3^- (10–236 г/л, 18 проб на шести пусках) – к двигательным установкам и баку окислителя. Тетраметилтетразен в концентрации 1,2–5,5 мг/л обнаружен в шести пробах под

двигательными установками на двух пусках. Формальдегид в концентрации 2–6 мг/л обнаружен в 12 пробах под баками горючего и двигательными установками на двух пусках. Отмеченные экстремальные уровни исследованных веществ обусловлены исключительно проливами топлива и не зависят от метеорологических параметров.

На субфоновых территориях отбраковано 35 проб из 126. В них максимальные значения измеренных показателей достигали, мг/л: гептил – 1,5, нитрозодиметиламин – 0,053, тетраметилтетразен – 0,058, формальдегид – 0,62, NO_2^- – 0,038, NO_3^- – 9,0, NH_4^+ – 29 при разбросе рН 3,4–9,6. На шести обследованных местах падения уровни концентраций азотсодержащих веществ и величины рН во всех субфоновых пробах находятся в пределах $\pm 3\sigma$. На пяти местах падения первой ступени по 1–2 пробы отбраковано из-за высокого содержания NO_3^- и/или выхода величины рН за диапазон 4,5–8,0. На трёх обследованных участках с повышенными содержаниями NO_x^- , NH_4^+ и/или с выходом величины рН за указанный интервал отбраковано суммарно 12 проб, случайным образом разбросанных по опробованной территории. На оставшихся четырёх местах падения субфоновые пробы отбракованы в абсолютном большинстве случаев по наличию токсичных азотсодержащих веществ – гептила и продуктов его трансформации – в количестве «следы». Но только на одном из них (15.02.2014 г.), никак не выделяющемся по метеорологическим показателям среди обследованных участков, все три пробы образуют зону повышенного содержания тетраметилтетразена на удалении 200–400 м от места падения фрагментов первой ступени, что, вероятно, связано с аэрогенным разносом загрязнённого снега по ветру, скорость которого в момент пуска была около 1 м/с.

Статистически достоверные отличия между содержанием гептила, нитрозодиметиламина, NO_x^- и NH_4^+ в снеге «чистых» и «загрязнённых» проб обнаружены для большинства зим (табл. 1). Значимость отличий для рН, формальдегида и тетраметилтетразена не столь существенна. Для величины рН это связано с подкислением и подщелачиванием, что в загрязнённых пробах несущественно отклоняет среднее для «загрязнённых» проб относительно среднего в массиве «чистых» проб, но увеличивает вариабельность в каждой из рассматриваемых пар «чистые пробы – загрязнённые пробы». Для формальдегида и тетраметилтетразена

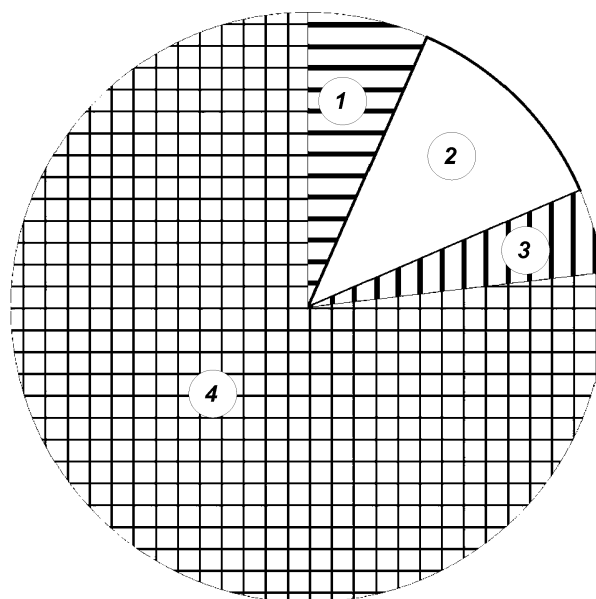


Рис. 2. Загрязнение проб снега в районах падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» в Центральном Казахстане за 2009–2019 гг. (% от общего числа проб, $n = 761$):

1 – незагрязнённый снег вблизи (до 10 м) фрагментов ступени; 2 – незагрязнённый снег на субфоновых территориях; 3 – загрязнённый снег на субфоновых территориях; 4 – загрязнённый снег вблизи фрагментов

Fig. 2. Pie diagram for snow pollution in the falling regions of the launch vehicle Proton first stage at Central Kazakhstan in 2009–2019 (% of all data set, $n = 761$):

1 – uncontaminated snow at the distance less than 10 m from the fragments; 2 – uncontaminated snow in the background territories (100–700 m from the fragments); 3 – contaminated snow in the background territories; 4 – contaminated snow near the fragments

отсутствие значимых различий обусловлено редким обнаружением веществ. В связи с этим формальдегид и тетраметилтетразен были исключены из мониторинговых показателей.

Химический состав снега районов падения второй ступени. В районе падения на юго-востоке Западной Сибири гептил и нитрозодиметиламин в пробах снега не обнаружены. Среднее содержание (со стандартным отклонением) NO_3^- и NO_2^- , а также величины рН составили $0,36 \pm 0,28$, $0,048 \pm 0,016$ мг/л и $4,9 \pm 0,2$ соответственно. В горном районе падения второй ступени ракеты-носителя «Протон» и на сопредельных территориях гептил и нитрозодиметиламин в 710 пробах снега не установлены. Среднее содержание (со стандартным отклонением) NO_3^- , NO_2^- и NH_4^+ составило $0,47 \pm 0,59$, $0,027 \pm 0,073$ и $0,20 \pm 0,27$ мг/л соответственно. Величина рН была равна $6,1 \pm 0,6$.

Таблица 1. Концентрация токсичных веществ в снеге мест падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» в Центральном Казахстане, мг/л

Годы (зима)	Гептил	Нитрозодиметиламин	Формальдегид	Тетраметилтетразен	
2008/09	28/91	15/40	2,0/1,7	Не определяли	
2009/10	<u>6,1/25,2</u>	<u>2,5/7,9</u>	<u>2,2/2,0</u>	0,03/0,12	
2011/12	73/403	0,5/3,2	Не определяли	0,19/0,84	
2013/14	<u>74/336</u>	<u>2,4/14,4</u>		Не определяли	Не определяли
2014/15	<u>31/137</u>	<u>4,1/20,1</u>			
2015/16	<u>3,0/12,7</u>	<u>0,18/0,48</u>			
2018/19	<u>2,8/6,3</u>	<u>0,8/1,8</u>			
2019/20	<u>13/37</u>	<u>3,2/6,8</u>			

Представлены среднее/стандартное отклонение для массива «загрязнённые» пробы вблизи фрагментов первой ступени с уровнем значимости отличий среднего относительно массива «чистых» проб для соответствующей зимы: $P < 0,05$, $P < 0,01$, $P < 0,001$.

Обсуждение

Азотсодержащие вещества в снеге районов падения ступеней ракет-носителей. В зоне техногенного воздействия (на расстоянии до 10 м от фрагментов) в пределах районов падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» в Центральном Казахстане пороговое, по данным [3], содержание NO_3^- превышено в 85% проб, а NH_4^+ – в 54% проб. Величина рН от этих значений отклоняется в 62% случаев (подкисление – в 24% случаев, подщелачивание – 38%). В половине проб в значимых количествах обнаружены гептил и нитрозодиметиламин (53 и 52% соответственно), в абсолютном большинстве проб (87%) установлен формальдегид, эпизодически (6%) – тетраметилтетразен. В детектируемых количествах токсичные гептил, нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен обнаружены на расстоянии не более 10 м от фрагментов ступени (табл. 2). Средняя концентрация всех исследованных азотсодержащих веществ уменьшается с увеличением расстояния от фрагментов (концентрации NO_x^- и NH_4^+ выходят на фоновый уровень), а для величины рН уменьшается дисперсия, что показывает отсутствие значимого воздействия на химический состав снега обследованных показателей уже на удалении 10 м от фрагментов первой ступени.

В Центральном Казахстане за весь период наблюдений обнаружено 50 условно не загрязнённых проб в непосредственной близости (до 10 м) от фрагментов первой ступени, что подтверждает локальность и неоднородность химического загрязнения [3, 5]. На удалении от упавших фрагментов загрязнение снега NO_3^- обусловлено факторами, не связанными с ракетно-космической деятельностью, а именно: трансграничным переносом загряз-

нителей от предприятий Восточного Казахстана или переносом от г. Жезказган с высокой степенью загрязнения атмосферы NO_x^- [3]. В приповерхностном слое снега NO_3^- может продуцировать NO_2^- в результате фотохимических реакций [9], хотя значимые количества NO_2^- чаще обнаруживают на территориях с повышенной техногенной нагрузкой. Присутствие NH_4^+ в снеге фоновых территорий также может быть связано с фотохимическими реакциями в атмосфере [10], а в импактных зонах – с влиянием выпаса скота и использованием сельскохозяйственных удобрений [11, 12].

По результатам корреляционного анализа при повышении температуры воздуха наблюдается тенденция снижения в снеге среднего содержания гептила, нитрозодиметиламина, NH_4^+ ($P > 0,05$) и NO_2^- ($P < 0,05$) за счёт их окисления и увеличения NO_3^- ($P > 0,05$). При повышении влажности на местах падения первой ступени значительно уменьшается средняя концентрация нитрозодиметиламина и увеличивается NO_3^- . Выявлена положительная корреляционная связь с толщиной снежного покрова для всех исследованных азотсодержащих веществ (значима для гептила, нитрозодиметиламина и NH_4^+). Это показывает их сохранение в снеге, что отмечалось и ранее [3].

На северо-востоке Алтая уровни значений рН и содержания NO_x^- и NH_4^+ соответствуют региональному фону для Республики Алтай (табл. 3) [3, 10, 13]. На сопредельных территориях содержание NH_4^+ находится на верхней границе регионального фона. Основное влияние на химический состав атмосферных выпадений на северо-востоке Алтая оказывают выбросы котельных, печное отопление частного сектора и автотранспорт [3]. Более высокие значения NO_3^- в снеге сопредельных к району падения территорий по отношению

Таблица 2. Концентрация азотсодержащих веществ (среднее/стандартное отклонение) в снеге мест падения фрагментов первой ступени в Центральном Казахстане, мг/л

Удалённость от фрагментов, м	Гептил	Нитрозодиметиламин	Тетраметилтетразен	NO ₃ ⁻ , г/л	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	pH
0	38/267	2,9/18,9	0,2/0,8	2,3/18,1	7,4/15,1	5,2/6,4	6,2/2,0
3	76/411	0,5/1,8	0,2/0,7	2,3/12,0	7,2/11,7	5,6/7,0	7,3/1,5
5	2,9/10,5	0,7/2,3	0,4/1,3	1,0/5,1	5,2/10,0	2,9/3,5	6,7/1,7
10	0	0	0	0,01/0,01	0,07/0,19	0,59/0,63	7,2/0,6

Таблица 3. Концентрации азотсодержащих веществ (мг/л) и pH снега импактных зон мест падения первых ступеней ракет-носителей и фоновых территорий по собственным данным за 2009–2019 гг. и результатам обзора литературы (2000–2019 гг.) (в числителе даны средние значения, в знаменателе – максимальные)

Показатель	Импактные зоны в Центральном Казахстане	Фоновые территории			
		Центральный Казахстан*	Кетско-Тымская возвышенность	северо-восток Алтая	Россия и Северный Казахстан**
NO ₃ ⁻	8,6–3182/34 588	0,3–5,0/20	0,36/0,82	0,18–0,81/3,9	0,14–32/10
NO ₂ ⁻	1,1–40/484	0,003–0,029/0,067	0,048/0,06	< 0,06/0,61	< 0,21/0,51
NH ₄ ⁺	7,5–29/670	0,3–1,8/3,6	< 0,05/< 0,05	0,10–0,41/1,3	0,04–15/9,6
pH***	5,5–7,3/0,9 и 10,3	6,6–7,1/4,5 и 8,4	4,9/4,7 и 5,2	5,7–6,4/4,6 и 8,0	4,8–6,4/4,0 и 7,7

*Данные для массива незагрязнённых проб. **Литературные данные по [3] с дополнениями: NO₃⁻ [13, 14, 16–19, 23], NO₂⁻ [15, 17–19, 23], NH₄⁺ [13, 14, 16–18, 23], pH [13, 14, 16, 20, 21, 23]. ***Для pH, кроме максимума, приведён и минимум.

к NH₄⁺, в первую очередь, определяются действием отопительных систем [3].

Межгодовые и межрегиональные особенности химического состава и pH снега. В снеге фоновых территорий районов падения ступеней ракеты-носителя «Протон» содержание NO_x⁻ и NH₄⁺, а также величина pH соответствуют региональному фону. В ряде случаев они даже ниже значений, приводимых в литературе (см. табл. 3). Однако в районах падения первой ступени есть пробы с очень высоким содержанием азотсодержащих веществ. Отметим, что гептил и нитрозодиметиламин – наиболее опасные для экосистем и человека продукты трансформации компонентов ракетного топлива, однако после снеготаяния в Центральном Казахстане в отличие от севера Европейской территории России [5] в почвах не обнаруживаются места падения [2], что связано с их неустойчивостью и разрушением в условиях жаркого аридного климата [3].

Для снега Центрального Казахстана и северо-востока Алтая по рассматриваемым показателям (рис. 3) характерна естественная флуктуация содержания NO_x⁻ и NH₄⁺, а также величины pH [3, 10, 13, 14]. В снеге Центрального Казахстана (выборка чистых проб) относительно северо-востока Алтая повышено содержание NO_x⁻ и NH₄⁺ и значения pH ($P < 0,001$ для всех показателей), хотя в отдельные годы встречаются и несущественные различия. В межгодовой динамике снег районов падения первых ступеней зимы 2015/16 г. выделяется по-

ниженным содержанием NO₂⁻ и NH₄⁺ ($P < 0,05$), что, вероятно, связано со спадом промышленного производства в Казахстане после кризиса 2014 г. и уменьшением выбросов загрязняющих веществ в целом по стране. Пониженное содержание NH₄⁺ характерно и для следующих зим. Кроме того, обращает на себя внимание минимум содержания NO₂⁻ зимой 2011/12 г. в Центральном Казахстане.

Для северо-востока Алтая напротив характерен длительный значимый ($P < 0,008$) рост содержания NH₄⁺ с зимы 2014/15 г., который на уровне тенденции отмечался и ранее [22]. При этом содержание NO₂⁻ понижено в снеге зим 2018/19 и 2019/20 гг. Для содержания NO₃⁻ и величины pH характерен зеркальный ход значений, что, как уже отмечалось, обусловлено трансграничным переносом загрязнителей от предприятий Восточного Казахстана [22, 23]. Отсутствие столь яркой межгодовой дифференциации по содержанию NO₂⁻ и NH₄⁺ связано с менее контрастными техногенными аномалиями в снежном покрове [23] из-за трансграничного загрязнения.

Заключение

На местах падения первой ступени ракеты-носителя «Протон» формируются участки химического загрязнения снега высокотоксичными азотсодержащими компонентами ракетного то-

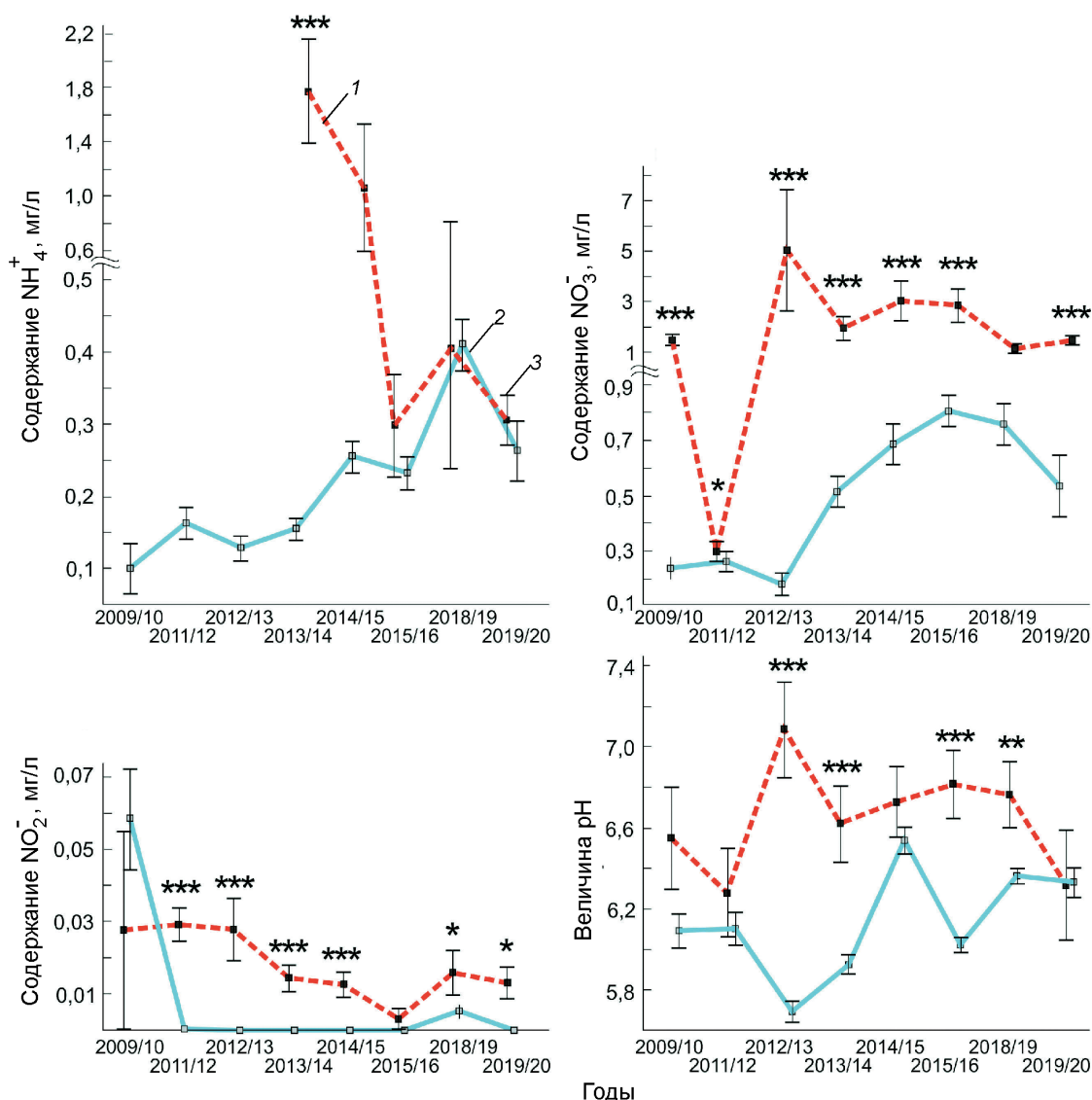


Рис. 3. Межгодовая динамика за 2009–2019 гг. концентрации азотсодержащих соединений и pH снега фоновых территорий:

1 – Центральный Казахстан; 2 – северо-восток Алтай; 3 – среднее и ошибка среднего. Уровень значимости отличий среднего по показателям для Центрального Казахстана и северо-востока Алтая: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$

Fig. 3. Dynamics of the concentration of nitrogen-containing compounds and pH of the snow in the background area at: 1 – Central Kazakhstan; 2 – North East Altai; 3 – average and average error) in 2009–2019. The significance of differences for Central Kazakhstan and NE Altai: * $P < 0,05$, ** $P < 0,01$, *** $P < 0,001$

плива и продуктами их трансформации, что требует дальнейших исследований и оценки риска негативных последствий для экосистем. В районах падения второй ступени в 2010–2019 гг. не установлено фактов загрязнения снега компонентами ракетного топлива и продуктами их трансформации. Содержание NO_x^- , NH_4^+ и величина pH соответствуют природному фону или существенно ниже его. Всё это показывает, что районы падения первой ступени ракет-носителей

«Протон», запускаемых с космодрома Байконур, нельзя считать зонами экологического бедствия, так как здесь не выявлено фактов глубокого необратимого изменения состояния окружающей среды. Вместе с тем в местах падения фрагментов первой ступени высок риск загрязнения экосистем азотсодержащими веществами – продуктами трансформации топлива ракеты-носителя «Протон». Районы падения второй ступени можно рассматривать как фо-

новые территории для характеристики уровней концентрации азотсодержащих веществ в снеге.

Благодарности. Авторы благодарны директору Института водных и экологических проблем СО РАН А.В. Пузанову за организацию полевых работ на северо-востоке Алтая. Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы I.4. АААА-А16-116032810057-4 «Природные и ан-

тропогенные изменения ландшафтно-геохимических и почвенных систем (ГЗ)».

Acknowledgments. The authors are grateful to Professor A. Puzanov for organizing field work in the NE Altai. This work was supported by Lomonosov Moscow State University (grant I.4. АААА-А16-116032810057-4 «Natural and anthropogenic change of landscape-geochemical and soil systems»).

Литература

1. Электронный ресурс: <https://www.thegef.org/sites/default/files/nscs-documents/2147-22347.pdf>
2. Koroleva T.V., Krechetov P.P., Semenov I.N., Sharapova A.V., Lednev S.A., Karpachevskiy A.M., Kondratyev A.D., Kasimov N.S. The environmental impact of space transport // Transportation Research Part D: Transport and Environment. 2018. V. 58. P. 54–69. doi: 10.1016/j.trd.2017.10.013.
3. Sharapova A.V., Semenov I.N., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Lednev S.A., Smolenkov A.D. Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur Cosmodrome // Science of the Total Environment. 2020. V. 709. P. 136072. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136072.
4. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N. V., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N. V., Zhubatov Z., Lebedev A.T. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // Chemosphere. 2019. V. 228. P. 335–344. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.141.
5. Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S. Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North // Science of The Total Environment. 2020. V. 726. P. 138483. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138483.
6. Ушакова В.Г., Шпигун О.Н., Старыгин О.И. Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды // Ползуновский вестник. 2004. № 4. С. 177–184.
7. Kottek M., Griesler J., Beck C., Rudolf B., Rubel F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated // Meteorologische Zeitschrift. 2006. V. 15. № 3. P. 259–263.
8. Bulba E., Nemova T., Dyatchina A. The Temperature of the Dimethylhydrazine Drops Moving in the Atmosphere after Depressurization of the Fuel Tank Rockets // MATEC Web of Conferences. 2016. V. 72. P. 1–4. doi: 10.1051/mateconf/20167201020.
9. Honrath R.E., Guo S., Peterson M.C., Dziobak M.P., Dibb J.E., Arsenault M.A. Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO₃⁻ // Journ. of Geophys. Research. Atmospheres. 2000. V. 105. № D19. P. 24183–24190. doi: 10.1029/2000JD900361.
10. Жинжакова Л.З., Газаев М.А., Атабиева Ф.А. Исследование химического состава снежного покрова на территории Кабардино-Балкарского государственного высокогорного природного заповедника // Изв. Кабардино-Балкарского науч. центра РАН. 2009. № 1 (27). С. 125–130.
11. Filippa G., Freppaz M., Williams M.W., Zanini E. Major element chemistry in inner alpine snowpacks (Aosta

References

1. <https://www.thegef.org/sites/default/files/nscs-documents/2147-22347.pdf>
2. Koroleva T.V., Krechetov P.P., Semenov I.N., Sharapova A.V., Lednev S.A., Karpachevskiy A.M., Kondratyev A.D., Kasimov N.S. The environmental impact of space transport. Transportation Research Part D: Transport and Environment. 2018, 58: 54–69. doi: 10.1016/j.trd.2017.10.013.
3. Sharapova A.V., Semenov I.N., Koroleva T.V., Krechetov P.P., Lednev S.A., Smolenkov A.D. Snow pollution by nitrogen-containing substances as a consequence of rocket launches from the Baikonur Cosmodrome. Science of the Total Environment. 2020, 709: 136072. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136072.
4. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N., Pikovskoi I.I., Kenessov B., Bakaikina N., Zhubatov Z., Lebedev A.T. Effects of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil. Chemosphere. 2019, 228: 335–344. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.141.
5. Ul'yanovskii N.V., Lakhmanov D.E., Pikovskoi I.I., Falev D.I., Popov M.S., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S. Migration and transformation of 1,1-dimethylhydrazine in peat bog soil of rocket stage fall site in Russian North. Science of The Total Environment. 2020, 726: 138483. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138483.
6. Ushakova V.G., Shpigun O.N., Starygin O.I. Features of chemical transformations of UDMH and its behavior in environmental objects. Polzunovskiy vestnik. Polzunovskiy Bulletin. 2004, 4: 177–184. [In Russian].
7. Kottek M., Griesler J., Beck C., Rudolf B., Rubel F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. Meteorologische Zeitschrift. 2006, 15 (3): 259–263.
8. Bulba E., Nemova T., Dyatchina A. The Temperature of the Dimethylhydrazine Drops Moving in the Atmosphere after Depressurization of the Fuel Tank Rockets. MATEC Web of Conferences. 2016, 72: 1–4. doi: 10.1051/mateconf/20167201020.
9. Honrath R.E., Guo S., Peterson M.C., Dziobak M.P., Dibb J.E., Arsenault M.A. Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO₃⁻. Journ. of Geophys. Research. Atmospheres. 2000, 105 (D19): 24183–24190. doi: 10.1029/2000JD900361.
10. Zhinzhakova L.Z., Gazaev M.A., Atabieva F.A. Study of the chemical composition of the snow cover on the territory of the Kabardino-Balkarian State High Mountain Nature Reserve. Izvestiya Kabardino-Balkarskogo nauchnogo tsentra RAN. News of the Kabardino-Balkarian Scientific Center of the RAS. 2009, 1 (27): 125–130. [In Russian].
11. Filippa G., Freppaz M., Williams M.W., Zanini E. Major element chemistry in inner alpine snowpacks (Aosta Valley Region, NW Italy). Cold regions science

- Valley Region, NW Italy) // Cold regions science and technology. 2010. V. 64. № 2. P. 158–166. doi: 10.1016/j.coldregions.2010.07.005.
12. Nriagu J.O., Lawson G., Wong H.K.T., Cheam V. Dissolved trace metals in lakes Superior, Erie, and Ontario // Environmental Science Technology. 1996. V. 30. P. 178–187. doi: 10.1021/es950221i.
 13. Свистов П.Ф., Талаш А.С., Семенец Е.С. О пространственно-временных изменениях кислотности атмосферных осадков // Климат и Природа. 2016. № 2 (19). С. 14–26.
 14. Саая Ч.Э., Ондар Х.Ю., Ондар У.В. Изучение химического состава снежного покрова некоторых участков Убсу-Нурской котловины // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая. Материалы IV междунар. науч.-практ. конф. молодых учёных, аспирантов и студентов, посвящ. году гостеприимства в Республике Тыва. Кызыл: Тувинский гос. университет, 2016. С. 191–192.
 15. Белозерцева И.А., Воробьева И.Б., Власова Н.В., Лопатина Д.Н., Янчук М.С. Загрязнение снега на акватории оз. Байкал и прилегающей территории // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 3. С. 340–353.
 16. Дмитриев О.Ю., Пузанов А.В., Самброс В.В., Балыкин С.Н., Горбачев И.В., Алексеев И.А., Шестеркин В.П., Савеленок А.Н. Экологическая оценка состояния окружающей природной среды в районах падения ОЧ РН, планируемых к запуску с космодрома «Восточный» // Космодром «Восточный» – будущее космической отрасли России: Материалы II Всерос. науч.-практ. конф. Благовещенск: БГПУ, 2013. С. 192–201.
 17. Пристова Т.А., Василевич М.И. Особенности химического состава снежного покрова в лесных экосистемах средней тайги Республики Коми // Геохимия. 2011. № 2. С. 212–219.
 18. Сабьлина А.В., Ефремова Т.А. Химический состав льда и подлёдной воды Онежского озера (на примере Петрозаводской губы) // Лёд и Снег. 2018. Т. 58. № 3. С. 417–428. doi: 10.15356/2076-6734-2018-3-417-428.
 19. Семенец Е.С., Свистов П.Ф., Талаш А.С. Химический состав атмосферных осадков Российского Заполярья // Изв. Томского политех. университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 3. С. 27–36.
 20. Трубицина О.П. Анализ геоэкологического состояния атмосферного воздуха и осадков Севера Русской равнины по данным мониторинга // Вестн. Северного (Арктического) федерального университета. Сер.: Естественные науки. 2008. № 3. С. 35–42.
 21. Pozhitkov R., Moskovchenko D., Soromotin A. Kudryavtsev A., Tomilova E. Trace elements composition of surface snow in the polar zone of northwestern Siberia: the impact of urban and industrial emissions // Environmental Monitoring and Assessment. 2020. V. 192. doi: 10.1007/s10661-020-8179-4.
 22. Королева Т.В., Шаропова А.В., Кречетов П.П. Химический состав снега на территориях, подверженных воздействию ракетно-космической деятельности (республика Алтай) // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 5. С. 432–437.
 23. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Пузанов А.В. О проблеме трансграничного переноса отходов предприятий Восточного Казахстана на территорию Алтая // Мир науки, культуры, образования. 2010. Т. 4. № 2. С. 287–90.
 - and technology. 2010, 64 (2): 158–166. doi: 10.1016/j.coldregions.2010.07.005.
 12. Nriagu J.O., Lawson G., Wong H.K.T., Cheam V. Dissolved trace metals in lakes Superior, Erie, and Ontario. Environmental Science Technology. 1996, 30: 178–187. doi: 10.1021/es950221i.
 13. Svistov P.F., Talash A.S., Semenec E.S. Spatial and temporal changes of precipitation acidity. *Klimat i Priroda*. Climate and Nature. 2016, 2 (19): 14–26. [In Russian].
 14. Saaya Ch.E., Ondar H.Yu., Ondar U.V. Study of the chemical composition of the snow cover of some sections of the Ubsu-Nur basin. *Materialy IV mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov i studentov, posvyashchennaya Godu gostepriimstva v Respublike Tyva*. Proc. of the IV intern. scientific-practical conf. of young scientists, graduate students and students, dedicated to the Year of Hospitality in the Republic of Tuva. Kyzyl: Tuvan State University, 2016: 191–192. [In Russian].
 15. Belozertseva I.A., Vorobyeva I.B., Vlasova N.V., Lopatina D.N., Yanchuk M.S. Snow pollution in Lake Baikal water area in nearby land areas. *Vodnye resursy*. Water Resources. 2017. 44 (3): 471–484. doi: 10.1134/S0097807817030046.
 16. Dmitriev O.Yu., Puzanov A.V., Sambros V.V., Balykin S.N., Gorbachev I.V., Alekseev I.A., Shesterkin V.P., Savelenok A.N. Ecological assessment of the state of the environment in the areas of the fall of the OH RN, planned for launch from the Vostochny spaceport. *Materialy II Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Proc. of the II All-Russian scientific-practical conf. Blagoveshchensk: BGPU, 2013: 192–201. [In Russian].
 17. Pristova T.A., Vasilevich M.I. Chemical composition of snow cover in middle-taiga forest ecosystems in the Komi Republic. *Geochemistry International*. 2011, 49 (2): 199–206.
 18. Sabylina A.V., Efremova T.A. The chemical composition of ice and water under ice of Lake Onega (the case of Petrozavodsk Bay). *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2018, 58 (3): 417–428. doi: 10.15356/2076-6734-2018-3-417-428. [In Russian].
 19. Semenec E.S., Svistov P.F., Talash A.S. The chemical composition of precipitation in the Russian Arctic. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering. 2017, 328 (3): 27–36. [In Russian].
 20. Trubitsina O.P. Analysis of the geoecological state of atmospheric air and precipitation in the North of the Russian Plain according to monitoring data. *Vestnik Severnogo (Arkticheskogo) federal'nogo universiteta. Seriya: Estestvennye nauki*. Bulletin of the Northern (Arctic) Federal University. Series: Natural Sciences. 2008, 3: 35–42. [In Russian].
 21. Pozhitkov R., Moskovchenko D., Soromotin A. Kudryavtsev A., Tomilova E. Trace elements composition of surface snow in the polar zone of northwestern Siberia: the impact of urban and industrial emissions. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2020, 192. doi: 10.1007/s10661-020-8179-4.
 22. Koroleva T.V., Sharapova A.V., Kretchetov P.P. A chemical composition of snow on areas exposed to space-rocket activity (Altai republic). *Gigiena i sanitariya*. Gigena i sanitariya. 2017, 96 (5): 432–437.
 23. Robertus Yu.V., Rihvanov L.P., Puzanov A.V. On the problem of transboundary waste transfer from enterprises at East Kazakhstan to the territory of Altai. *Mir nauki, kul'tury, obrazovaniya*. World of science, culture, education. 2010. 4 (2): 287–90. [In Russian].