

УДК 628.81

Формирование химического состава вод Мурманской области в условиях функционирования горнорудных и металлургических производств

Т. И. Моисеенко¹, член-корреспондент РАН,

Н. А. Гашкина², доктор географических наук

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Рассмотрены особенности формирования качества вод Мурманской области в условиях длительного функционирования горнопромышленного комплекса. Дана характеристика ключевых факторов загрязнения и основных антропогенно-обусловленных процессов в водах суши – загрязнения вод металлами, закисления и эвтрофирования. На основе полученных данных за двадцатилетний период исследований дана оценка тенденций изменений химического состава вод как ответ на снижение выбросов горнорудными и металлургическими производствами.

Ключевые слова: антропогенная нагрузка, уязвимость, качество вод, антропогенно-обусловленные процессы.

Введение

Арктические регионы России характеризуются высокой обеспеченностью водными ресурсами. Освоение богатых месторождений и развитие горнопромышленного комплекса в арктических регионах приводит к высокой антропогенной нагрузке на природные комплексы, отличающиеся в этих регионах высокой уязвимостью в силу низкого уровня масс- и энергообменов. Поверхностные воды суши являются компонентом природы, сознательные преобразования или попутные изменения которых в результате человеческой деятельности наиболее существенны. Одним из наиболее промышленно развитых регионов является Мурманская область, где с 30-х годов прошлого века шло освоение медно-никелевых, апатито-нефелиновых, железорудных, редкоземельных и других минеральных ресурсов. Тысячи тонн минеральных солей (сульфатов, хлоридов), взвешенных веществ, биогенных элементов, сотни тонн тяжелых металлов поступали в водные системы региона. Ситуация усугублялась выпадением на территорию водосбора тяжелых металлов и кислых осадков из загрязненной атмосферы [1; 5; 10; 12]. Нарастание антропогенной нагрузки на природные комплексы региона шло с 1930-х до 1980-х

годов параллельно с увеличением мощности производств. Предпринимавшиеся в тот период небольшие усилия по вводу в эксплуатацию очистных сооружений и частичного водооборота не приводили к заметному улучшению экологической обстановки в озерах и реках, загрязнение продолжало увеличиваться и достигло максимума в 1985—1990 гг. Экономический кризис и приостановка деятельности производств в 1990—2000 гг., особенно на апатитовых и медно-никелевых предприятиях, привели к сокращению объемов сброса сточных вод в водоемы и выбросов в атмосферу, что снизило уровень загрязнения вод суши. Оживление экономики в последние годы сопровождается модернизацией технологий на производствах и стабилизацией техногенных выбросов в последние десятилетия.

Целью исследований было дать характеристику особенностей формирования химического состава вод и выделить ключевые антропогенно индуцированные процессы, которые развиваются в поверхностных водах суши Арктической зоны России, определить долговременные тенденции изменения качества вод при снижении антропогенной нагрузки.

Основная часть результатов получена авторами в процессе многолетних исследований Мурманской области, территория которой объединяет собственно полуостров и материковую приграничную часть (рис. 1). Следует подчеркнуть, что изученные

¹ e-mail: moiseenko.ti@gmail.com.

² e-mail: ngashkina@gmail.com.

процессы и выявленные тенденции в той или иной степени характерны для всех регионов Крайнего Севера при промышленном освоении их месторождений.

Природные условия формирования качества вод и факторы уязвимости

Климатические условия Севера обуславливают ряд специфических особенностей формирования химического состава вод, увеличивающих их уязвимость по отношению к антропогенным нагрузкам [6]:

- Питание озер и рек в большей степени определяется атмосферными осадками, до 75—90% годового стока приходится на весеннее половодье и летне-осенний дождевой паводок.
- Аккумуляция атмосферных выпадений в снежном покрове происходит в течение длительной зимы (6—8 мес), и в короткий период весеннего половодья они стремительно поступают в водосборные бассейны.
- Во время снеготаяния почва находится в промерзшем состоянии, так что ее верхний слой практически водонепроницаем в течение почти всего периода снеготаяния. Слабое развитие растительности и тонкий почвенный покров обеспечивают высокий дренаж выпадающих осадков в летнее время. Следствием преобладания выпадений над испарением и замедленных процессов минерализации органического вещества является наличие большого количества верховых мелких заболоченных озер с высоким содержанием гумуса и природно-кислыми водами, так называемых Wetland ponds.
- Формирование поверхностного стока в условиях избыточного увлажнения обуславливает низкую минерализацию и олиготрофный характер вод, так как коренные породы мало выщелачиваются, четвертичные отложения сильно перемерты, почвенный покров тонок. Низкие среднегодовые температуры



Рис. 1. Арктика и расположение в ней основного объекта исследований – Мурманской области

воздуха ослабляют процессы водной эрозии, следствием этого является низкая минерализация воды; неразвитость почвенного покрова делает геохимический состав подстилающих пород определяющим фактором в формировании химического состава поверхностных вод.

Таким образом, на Крайнем Севере формируются преимущественно олиготрофные, пресные и ультрапресные воды. В этих условиях миграционная способность загрязняющих веществ высока, их циклирование в водоемах более продолжительно, ионное равновесие неустойчиво и токсичные эффекты для водных обитателей в слабоминерализованных водах много выше. Низкое видовое разнообразие и короткие пищевые цепи способствуют быстрому продвижению тяжелых металлов и органических токсичных ксенобиотиков к конечным продуцентам — рыбам и соответственно их потребителям.

Характеристика антропогенной нагрузки

Наибольшее загрязнение формируется в импактных зонах вокруг производств. Рассмотрим детально специфику импактных зон в пределах Мурманской области.

Импактные зоны вокруг медно-никелевых производств. Основными видами воздействия в пределах этих зон являются:

- загрязнение атмосферного воздуха (оксиды серы, азота, бенз(а)пирен, никель, ртуть, фтористый углерод, алюминий, стронций, радионуклиды, пыль, нефтепродукты и др.);
- размещение хвостохранилищ, отвалов вскрышных пород, шлаков, сброс неочищенных сточных вод;



Рис. 2. Территория вокруг комбината «Североникель»

- загрязнение подземных и поверхностных вод (тяжелые металлы, органическое вещество, нефтепродукты, флотореагенты, взвешенные вещества, сульфаты, хлориды).

Участки с высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами и кислотообразующими веществами расположены вокруг городов Никель, Заполярный, Мончегорск и Кандалакша. Вокруг Мончегорска и Никеля вследствие деятельности плавильных комбинатов концерна «Никель» образовались техногенные пустоши, где уничтожена практически вся растительность, наблюдается исчезновение многих видов мхов и лишайников, прочих чувствительных к загрязнению видов, изменена структура почвенного покрова, сильно загрязнены поверхностные воды (рис. 2). В этом районе концентрация меди в снежном покрове достигает 2154 мкг/л. Хотя среднегодовой уровень загрязнения атмосферы диоксидом серы не превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК), концентрации SO_2 при аварийных выбросах могут превышать максимально разовую ПДК ($0,5 \text{ мг/м}^3$) в пять и более раз. Уровень выпадения соединений серы находится в интервале от 5 до 17 т/км² [1; 10].

Импактные зоны вокруг горно-обогатительных комбинатов (ГОК). Следующий по интенсивности загрязнения район связан с разработками апатито-нефелиновых руд в горном массиве Хибин. Основным источником воздействия на окружающую среду являются апатито-нефелиновые обогатительные фабрики АО «Апатит» и хвостохранилища, которые ежегодно выбрасывают до 70 тыс. т загрязняющих веществ. В выбросах максимальные концентрации пыли достигают 200—270 г/м³. В районе АО «Апатит» на площади около 3000 км² ежегодно складировается более 30 млн т отработанной породы, содержащей ряд микроэлементов, в том числе и опасных. Вблизи карьеров и хвостохранилищ отмечаются механические нарушения грунтов. Также небольшие по площади загрязнения формируют зоны вокруг Ковдора, где функционирует Ковдорский ГОК [1; 10].

Антропогенно-обусловленные процессы в водах суши

Антропогенная нагрузка на водосбор приводит к развитию ряда антропогенно-обусловленных процессов в водах суши и ухудшению качества вод. На блок-схеме (рис. 3) отражены основные антропогенные

воздействия и их экологические последствия. Среди ключевых процессов в водах суши выделяются: загрязнение вод токсичными веществами — тяжелыми металлами и стойкими органическими соединениями (СОЗ), ксенобиотиками; изменение ионного равновесия и закисление вод, которое сопровождается комплексом геохимических нарушений на водосборе; эвтрофирование вод.

Обогащение металлами и особенности круговорота.

Металлы поступают в водные бассейны в составе стоков металлургических производств, дымовых выбросов, диффузных источников, выщелачиваются из минеральных пород кислотными осадками. На примере детальных исследований в Мурманской области [4; 6; 7; 18; 19; 20; 23] обоснованы основные положения, характеризующие закономерности распространения, особенности миграции и круговорота металлов в поверхностных водах арктического бассейна.

В составе стоков металлургических производств и аэротехногенных потоков большой спектр элементов (Ni, Cu, Mn, Sr, Fe, Al, Co, Cr, Cd, Pb и As) поступает в водные бассейны и мигрирует в основном в наиболее токсичной ионной форме [4]. Содержание лабильных (ионных) форм металлов в водах Севера значительно превышает количество связанных и комплексованных вследствие чрезвычайно низкой комплексообразующей способности вод в регионах Севера — сумма нелабильных форм рассматриваемых элементов в среднем (например, в озере Имандра) не превышает 20 мкг/л, что составляет менее 15% общего содержания элементов. Основной причиной низкой комплексообразующей способности являются чрезвычайно малые содержания взвешенных частиц (менее 1 мг/л) и органических веществ (ОВ) в воде крупных озер. Например, в озере Имандра концентрация ОВ составляет 45 мг/л, в озере Умбозеро она еще ниже, 2—3 мг/л. По нашим данным,



Рис. 3. Блок-схема воздействия антропогенных факторов, приводящих к истощению водных ресурсов

1 мг/л органического вещества может связать 4,4 мг/л условного металла. Адсорбция металлов на осаждающемся материале вследствие его низкого содержания в водах Севера очень низка и практически не влияет на концентрацию лабильных форм в воде [17]. По способности к комплексообразованию с органическими лигандами в поверхностных водах металлы располагаются в следующий ряд:

$Sr (< 1\%) = Mn (< 1\%) < Zn (10\%) < Ni (25\%) < Al (30\%) < Cu (65\%) < Fe (99\%)$.

Низкое содержание органических лигандов приводит к конкурентному связыванию с ними металлов, т. е. при низких концентрациях органического вещества в первую очередь будет связано железо (для вод Мурманской области 80—95% органических лигандов расходуется на комплексы с железом), затем Cu и Al, остальные элементы находятся в виде ионов (что согласуется с данными прямых измерений). В субарктических водах присутствие железа будет увеличивать степень содержания ионных форм других металлов, т. е. их токсичность [4; 9; 18].

Поглощение металлов фитопланктоном даже в период летней вегетации составляет не более 30% содержания элемента во взвешенной фракции, которая в целом низка и варьирует для различных металлов. Например, если содержание железа в составе фитопланктона олиготрофного озера в период максимума вегетации, по нашим данным, составляет

до 18% общего содержания элемента (от 40—50 мг/л), меди — до 6% (от 4—5 мг/л), никеля — до 3% (от 8—12 мг/л), то доля остальных элементов значительно ниже. В осенне-зимний период значения биопоглощения металлов водорослями еще ниже [6; 20].

В условиях эвтрофирования в периоды открытой воды и высокого насыщения вод кислородом биопоглощение элементов водорослями может несколько возрасти. Однако в зимний подледный период при появлении кислородного дефицита в придонных слоях воды резко увеличивается значимость процессов десорбции на границе «вода — донные отложения», которые ведут к значительному повышению концентраций ряда элементов. Данный феномен достаточно хорошо известен для меди и железа, нашими исследованиями установлено, что в этот процесс вовлекается большой спектр металлов — концентрация элементов в придонных слоях увеличивается, например для Ni, Mo, Cr, Ba, As до 10 раз, для Pb, Cu, Hg — в 5—10 раз [4].

Металлы распространяются в составе пылевых частиц дымовых выбросов металлургических производств и теплоэнергетических объектов, поэтому радиус их влияния не так высок и ограничивается 30—40-километровой зоной. Наряду с Ni и Cu в составе пылевой эмиссии распространяется большая группа металлов (Co, Cr, V, Mo и др.), многие из

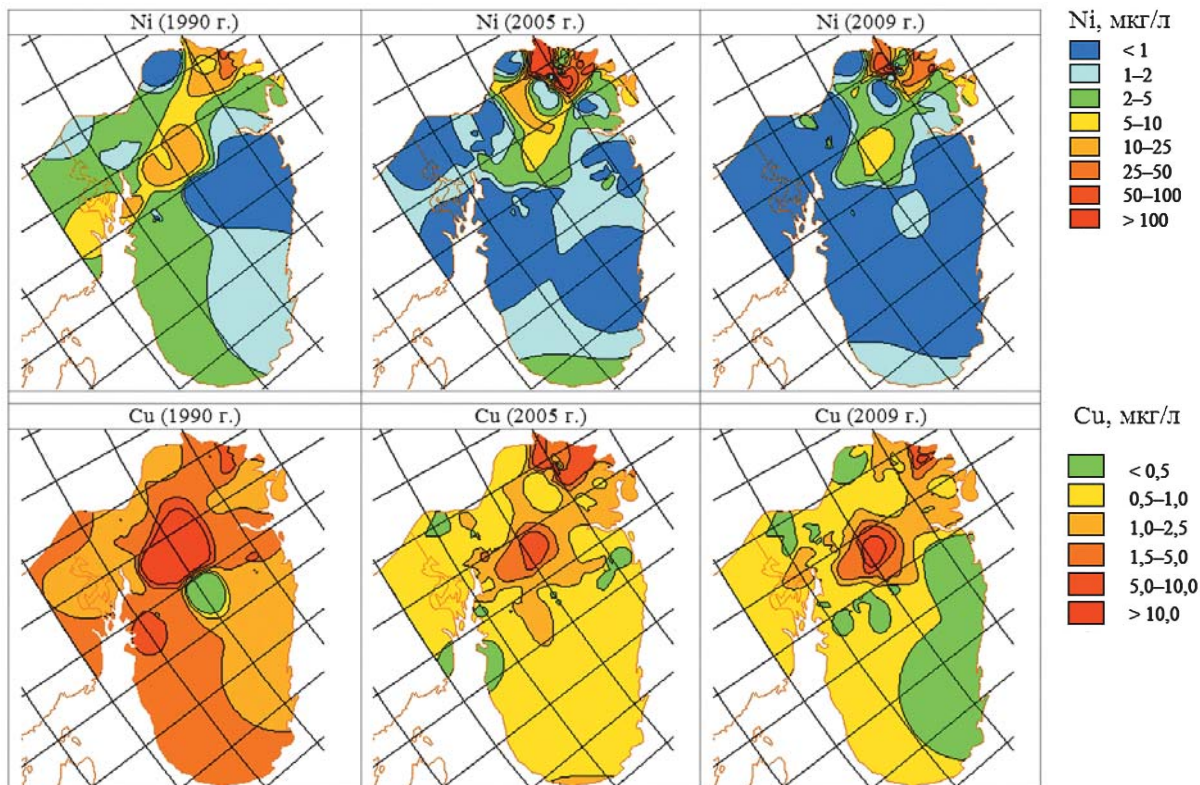


Рис. 4. Визуализация распределения содержаний никеля и меди (мкг/л) в водах озер на территории Мурманской области по годам

которых обладают токсичными эффектами. Как правило, в прозрачных водах или в водах, обогащенных железом, они присутствуют преимущественно в ионных формах и характеризуются теми же закономерностями, что и при поступлении в составе стоков. Следует отметить, что в импактных зонах до 90% металлов, выпадающих на подстилающую поверхность, задерживается в верхнем органогенном слое почв, которые, с одной стороны, являются барьером и препятствуют их поступлению в дренажные бассейны, с другой стороны, накопленные в вегетационный период металлы могут являться источниками вторичного загрязнения вод [4; 9].

В условиях закисления содержание ионных форм металлов возрастает вследствие их выщелачивания кислыми осадками из слагающих пород и высвобождения из донных отложений. В последние годы доказано, что не столько низкие значения pH, сколько ионные формы Al оказывают токсичное влияние на биоту [22]. Для других металлов этот феномен также доказан [4; 17]. В восточных тундровых озерах Мурманской области (условно фоновые районы), где не развита промышленность, содержание многих элементов в закисленных озерах высоко по сравнению с водоемами, где pH вод близко к нейтральным значениям [9]. Следует особо подчеркнуть, что при высокой буферной емкости слагающих пород, как, например, в Хибинских горах (щелочные сиениты), pH вод может сохранять нейтральные значения,

однако под влиянием кислых дождей в озера поступают элементы, создающие там высокие концентрации лабильных форм металлов по сравнению с природными значениями. В пределах Кольского полуострова в озерах в Хибинских горах, где породы подвержены химическому выветриванию, отмечаются аномально высокие концентрации ионных форм Al и Sr (до 400 мкг/л), формирующие техногенные гидрогеохимические аномалии [6; 20].

Для примера на рис. 4 приведена динамика загрязнения вод Ni и Cu по данным исследований концентраций металлов в более чем 100 озерах на территории Мурманской области, не испытывающих влияние прямых стоков. Эти данные отражают ситуацию с уровнями загрязнения вод этими металлами в целом за счет выпадения из атмосферы и кислотного выщелачивания. Очевидно, что ореолы повышенных концентраций сократились, однако вокруг плавилен, особенно комбината «Печенганикель», сохраняются области высоких концентраций.

Особенно критическая ситуация создается в северных регионах в период половодья, когда талые снеговые воды с высоким содержанием накопленных металлов и протонов стремительно поступают в водосборные бассейны. Резкое снижение pH сопровождается ростом содержания многих металлов в ионных формах. По нашим расчетам, до 75% годового стока металлов с водосбора в условиях

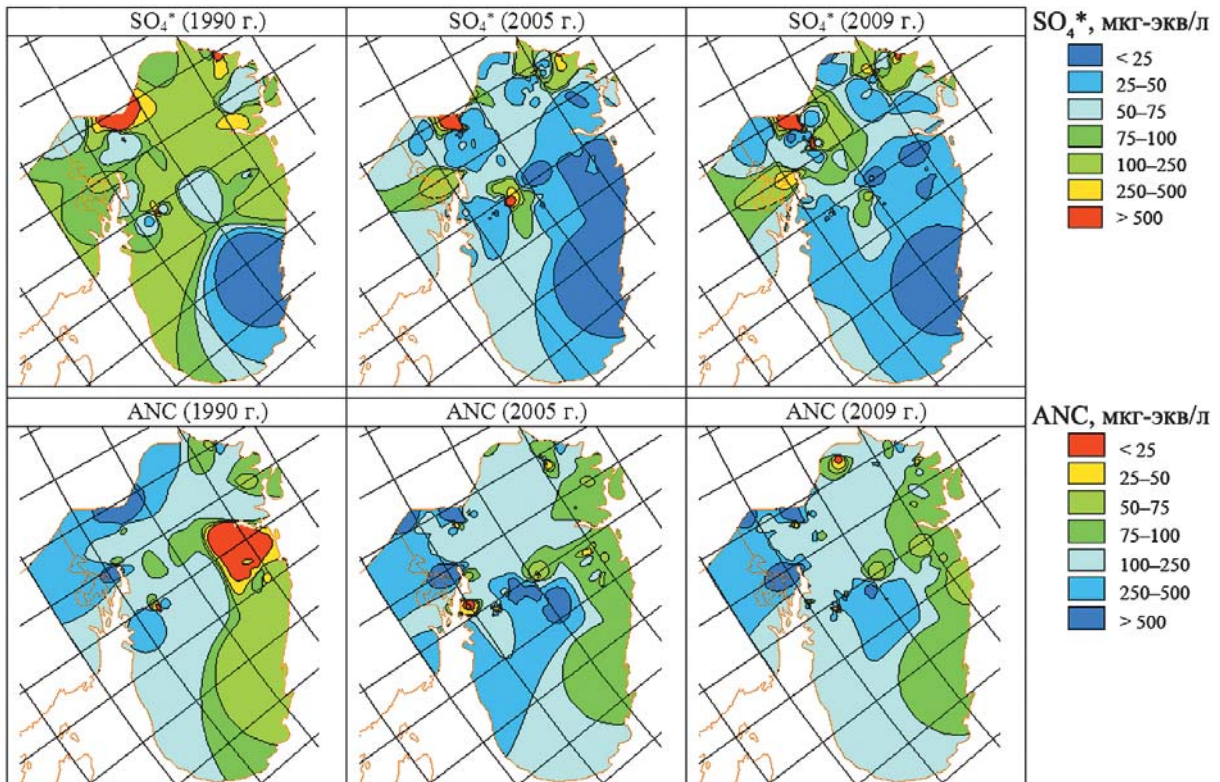


Рис. 5. Визуализация распределения содержания техногенных сульфатов (SO_4^* после коррекции на устранение доли сульфатов морского происхождения) и кислотнейтрализующей способности вод (ANC) в водах озер на территории Мурманской области по годам (1990, 2005 и 2009 гг.)

Крайнего Севера поступает в озера в короткий период интенсивного снеготаяния [18].

Ионное равновесие и закисление вод. Проблема закисления вод актуальна для европейского Севера, где наряду с локальными источниками эмиссии антропогенной серы оказывает воздействие трансграничный перенос загрязненных воздушных масс из Европы. В 1990 г. Россия на примере кольского Севера впервые включилась в широкомасштабный эксперимент по оценке последствий воздействия аэротехногенного загрязнения на воды суши (проект «Survey Lakes») по единой методологии с другими северными странами. Такие эксперименты проводились с периодичностью раз в пять лет, последняя съемка — в 2009 г. [15].

Интенсивность закисления определяется двумя условиями: уровнем антропогенной нагрузки с учетом фактора продолжительности действия и природной чувствительностью территории. Геологические условия Кольского полуострова, а именно широкое развитие гранито-гнейсовых формаций, способствуют закислению вод при выпадении кислых осадков. Локальными источниками поступления кислотообразующих веществ в атмосферу являются металлургические плавильные предприятия, а также тепловые станции, использующие уголь.

Образование кислотности осадков связано со сложными превращениями химических форм

элементов в тропосфере и стратосфере. Выпадение антропогенной серы в промышленных центрах Мурманской области превышает $2 \text{ г}/(\text{м}^2\text{год})$, на трети территории — $1 \text{ г}/(\text{м}^2\text{год})$ и менее. Экспериментальные данные по переносу факела выбросов от комбината «Североникель» показали, что основная часть эмиссии антропогенной серы осаждается на кольском Севере и только 20% разносится на дальние расстояния [14]. Визуализация распределения техногенных сульфатов (SO_4^*) после коррекции концентраций на устранение доли, поступающей с морскими аэрозолями, в озерах Мурманской области в 1990, 2005 и 2009 гг. отражена на рис. 5.

Симптомом закисления вод является не только снижение pH (это уже следствие), но и изменение ионного состава воды, нарушение ионного равновесия вследствие геохимических преобразований водосборов. Показатель кислотнейтрализующей способности (ANC) является наиболее распространенным критерием закисления вод. Разница между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и радикалами сильных кислот отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае вод, обогащенных гумусовыми кислотами, — их сумму, т. е. буферную способность системы [13; 14]. ANC может быть рассчитана следующим образом:

$$ANC = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+ - SO_4^{2-} - NO_3^-.$$

Американские исследователи критическим для экологии вод считают снижение значений ANC до 50 мкг-экв/л [13], норвежские специалисты — до 20 мкг-экв/л [22].

Вблизи промышленных центров, несмотря на значительные концентрации сульфатов, буферная емкость вод высока вследствие распространения щелочных пылевых выбросов, которые нейтрализуют кислотные выпадения, и увеличенного потока катионов с водосборов, где наблюдается деградация наземных экосистем и развиваются эрозионные процессы на водосборе. Наиболее критическая ситуация с закислением вод, несмотря на удаленность от источников эмиссии антропогенной серы, проявляется в тундровой зоне, где геологическое строение территории представлено обнажениями кислых пород гранито-гнейсовых формаций, почвенный покров тонок или неразвит. На таких уязвимых водосборах процессы закисления вод развиваются при нагрузке более 0,5 г S/(м²год).

Исследование динамики рН вод на 21 ручье Мурманской области также выявило повсеместное эпизодическое закисление вод в половодье [10]. Выбросы кислотообразующих веществ от плавильных производств переносятся воздушными потоками на большие расстояния, оседают и аккумулируются в снежном покрове в течение долгой полярной зимы, а во время весеннего половодья стремительно поступают в дренажные бассейны, вызывая снижение рН. Максимальный перепад значений рН характерен для вод тех ручьев, где наблюдались его наиболее высокие значения до начала снеготаяния, в то время как для закисленных ручьев (рН меженных вод — менее 6) выявлен незначительный перепад величин, что хорошо согласуется с закономерностями, полученными для Европы и Северной Америки [16].

Механизмы и интенсивность проявления кислотных эпизодов на ручьях различны и определяются взаимодействием комплекса природных и антропогенных факторов. Обосновано четыре ведущих фактора в механизме закисления вод, обуславливающих депрессию рН воды в период половодья [5; 6]. На горных ручьях в период снеготаяния преобладают процессы разбавления более кислыми снеговыми водами и вытеснения слабых кислот более сильными (серной). В лесных, тундровых и заболоченных ручьях доминирующим фактором в снижении рН воды являются также гумусовые кислоты, высокие концентрации которых опосредованы кислотными выпадениями — под воздействием кислых осадков происходит ускоренное опадение и минерализация листвы, торфа и гумуса и как следствие усиленный вынос более легких фракций кислых гумусовых кислот в период контакта талых вод с подстилающей поверхностью. В прибрежной зоне создаются условия, при которых доминирующий вклад в депрессию кислотнейтрализующей способности вод может внести высвобождение соляной кислоты из морских аэрозолей вследствие нарушения ионообменных

процессов в почвах и интенсивного поглощения натрия на водосборе. Этот феномен получил повсеместное распространение, особенно в Англии и прибрежных зонах Канады и Америки. Влияние морских аэрозолей на процессы закисления вод усиливается в связи с потеплением климата и в особенности с доказанным возрастанием штормовых ситуаций.

Трофический статус озер и эвтрофирование

По природным характеристикам поверхностные воды Севера характеризуются крайне низкими природными содержаниями органического вещества и биогенных элементов. Многие озера тундровой, лесотундровой и таежной зон имеют высокие цветность вод и содержание растворенного органического вещества. По данным обследования условно-фоновых озер в Мурманской области количество олиготрофных озер составляло более 90%. По этим данным можно сделать заключение, что в природном состоянии большая часть озер характеризуется как олиготрофные и дистрофные озера [2]. Высокая урбанизация в импактных зонах и локальный сброс коммунально-бытовых стоков в озера ведет к обогащению вод биогенными и органическими веществами, создает предпосылки для интенсивного развития водорослей, т. е. антропогенного эвтрофирования вод. К сожалению, эта актуальная проблема даже не обозначена в отчетах АМАР (Arctic Monitoring and Assessment Program). Два основных условия определяют интенсивность эвтрофирования вод: уровень биогенной нагрузки и скорость водообмена.

На примере озера Имандра рассмотрены особенности эвтрофирования водных систем арктических регионов [8]. На его берегах проживает более 300 тыс. жителей, что приводит к высокой биогенной нагрузке. Общая нагрузка фосфора оценивается, по нашим данным, в 81 т, вынос — 53 т в год. В современный период по концентрации фосфора отдельные заливы (плесы) озера Имандра соответствуют мезотрофному и даже эвтрофному статусу. Избыток биогенных элементов на большей части акватории озера ($P_{\text{общ.}} = 20\text{—}60$ мкг/л, $N_{\text{общ.}} = 100\text{—}300$ мкг/л) не приводит к интенсивному развитию водорослей, которое соответствовало бы данным концентрациям фосфора в более южных районах. Очевидно, в водоемах северного бассейна эвтрофирование вод лимитируется их низкой температурой, высокими проточностью и водообменом. Водообмен в озере Имандра оценивается в два года. Вместе с тем в ряде отдельных мелководных прогреваемых заливов численность фитопланктона в пик вегетации достигает 1—5 тыс. экз./м³ в условиях загрязнения хозяйственными стоками, т. е. соответствует гиперэвтрофному уровню. В подледный период (апрель) зарегистрирован дефицит кислорода в придонных слоях воды (рис. 6), что может приводить к заморным явлениям для придонной фауны на водоемах.

Показатель содержания хлорофилла *a*, регулярно используемый при измерении «откликов» экосистемы на биогенную нагрузку, находился в пределах 2–6 мг/м³, что соответствует по [11] мезотрофному уровню, по [21] — эвтрофному. Учитывая крайне низкие природные продукционные процессы вод северного бассейна, более объективно использовать последнюю жесткую градацию, т. е. учитывать степень развития антропогенного эвтрофирования по отношению к природному состоянию.

Тенденции долговременных изменений качества вод

Долговременные ряды наблюдений с каждым годом приобретают все большую значимость для оценки изменений качества водных ресурсов. В последние годы наметилась тенденция снижения эмиссии кислотообразующих веществ и тяжелых металлов на водосборы Мурманской области. Это привело к снижению содержания никеля, меди и сульфатов в водах суши, особенно значимому по сравнению с 1990 г. Средняя концентрация никеля (медиана) в последние десять лет находится в пределах 1 мкг/л и ниже (табл. 1), что соответствует региональному уровню. Содержание меди также в среднем снизилось. Однако сохраняются озера, в которых концентрации никеля и меди очень высоки (более 10 мкг/л). При этом к 2005 г. возросли по сравнению с 2000 г. концентрации никеля в области их низких значений, что может быть следствием активизации работы плавильных цехов после периода застоя в производстве. Термин «восстановление» не характеризует те процессы, которые развиваются в водах суши за последние 20 лет.

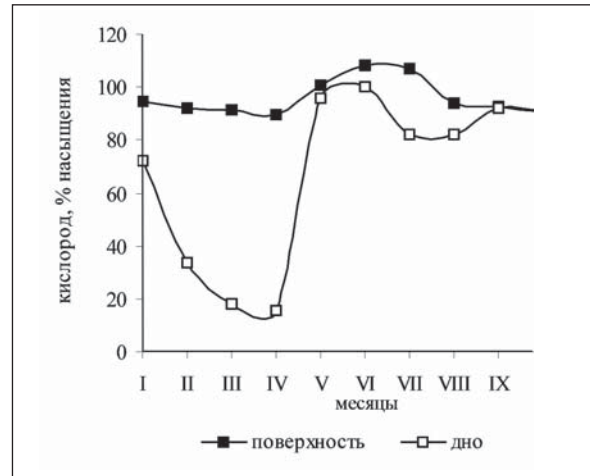


Рис. 6. Развитие кислородного дефицита в эвтрофируемых озерах в подледный период

В ответ на снижение выпадений сульфатов в некоторых озерах отмечается увеличение pH, которое свидетельствует о восстановлении кислотонейтрализующей способности вод, но в большинстве озер наблюдается тенденция к снижению pH вод [9]. Как известно, значение pH определяется анионами не только неорганических, но и органических кислот. В ряде водных систем продолжается снижение pH, которое контролируется увеличением органического аниона. Выявлена сопряженная зависимость снижения pH и увеличения содержания органического вещества. Полученные данные свидетельствуют об усилении выноса органического вещества в водные системы за 15 лет. Возможно, это связано

Таблица 1. Динамика показателей химического состава вод озер Кольского Севера

Год		pH	х	Σ кат.	Ca	Mg	Na	K	SO ₄	Cl	AlK	NO ₃	A	TNi	TCu	TAI
			мкСм/см	мкг-экв/л										мкг/л		
1990	медиана	6,72	34	308	123	68	121	11	92	54	128	1	14,8	2,2	2,5	44
	мин.	4,32	17	137	28	19	42	5	29	25	0	0	0,0	0,0	0,0	6
	макс.	7,57	240	2455	898	649	704	203	966	262	950	236	53,2	64,9	29,0	185
1995	медиана	6,68	32	303	114	66	85	11	62	48	126	0	22,3	0,7	0,7	36
	мин.	4,56	8	57	10	7	17	2	17	14	0	0	0,8	0,1	0,1	3
	макс.	8,47	282	2733	808	442	1726	113	945	1317	973	245	70,4	450	20,0	215
2000	медиана	6,85	29	287	100	64	85	11	57	40	132	0	22,5	0,7	0,7	39
	мин.	4,77	8	49	6	6	18	2	13	7	0	0	1,0	0,0	0,2	4
	макс.	8,08	296	3181	1302	962	1822	225	1884	1280	1169	118	70,4	300	12,0	1010
2005	медиана	6,44	31	285	105	57	82	10	49	49	122	0	26,5	1,0	0,8	47
	мин.	4,49	7	53	6	5	19	1	15	11	0	0	3,6	0,2	0,3	10
	макс.	9,13	325	3406	1153	960	2056	294	1603	1308	1378	384	88,9	338,0	10,0	808
2009	медиана	6,68	30	292	108	60	91	11	46	43	141	0	23,4	1,0	1,0	50
	мин.	4,72	7	52	10	15	14	1	11	15	0	4	3,19	0,0	0,5	6
	макс.	7,81	308	3076	661	409	2136	343	993	423	1135	614	108	130,0	14,0	416

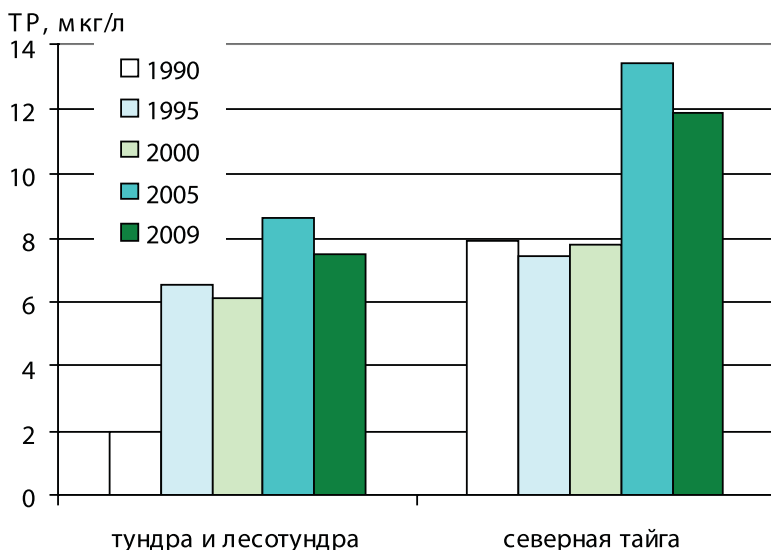


Рис. 7. Содержание фосфора с 1990 по 2009 гг. в озерах тундры, лесотундры и северной тайги, не подверженных прямому влиянию антропогенной деятельности

с потеплением климата: повышенные температура и влажность почв могут способствовать ускоренной декомпозиции опада листвы и вымывания органических кислот в водотоки. Возможно — со сложными процессами ответных реакций в системе «водоем — водосбор» на снижение поступления на водосборы техногенных сульфатов. Снижение pH в этих озерах способствует выщелачиванию алюминия, который поступает в водные системы сопряженно с органическим анионом.

В некоторых водных системах содержание катионов увеличилось, но в большинстве снизилось, несмотря на уменьшение содержания сульфатов, содержание катионов продолжает снижаться, что коррелирует с данными научной литературы [9]. Первый феномен может объясняться компенсационным снижением потока катионов с водосбора, которое наблюдалось в 1980-х годах в Мурманской области: сильные кислоты (в условиях высокого уровня выпадения сульфатов) вовлекают в транспортные потоки. Второй феномен продолжающегося снижения содержания кальция в воде может быть объяснен двумя механизмами: снижением уровня пылевой эмиссии (и соответственно выпадения основных катионов на водосборы) и истощением насыщения почв водосбора обменными основаниями за период длительных кислотных нагрузок. Последний механизм отсроченных последствий длительного периода воздействия кислотных выпадений наиболее вероятен.

Выявлена отчетливая тенденция нарастания содержания фосфора в водах Мурманской области. Несмотря на то что низкие температуры вод и высокий промывной режим ограничивают развитие процесса эвтрофирования вод, как отмечалось в предшествующем разделе, за последние два десятилетия произошло увеличение содержания фосфора (по данным для более 100 озер) в зоне тундры и лесотундры более чем втрое, в зоне северной тайги — в 1,5 раза (рис. 7), что свидетельствует о глобальном обогащении вод биогенными элементами. По данным [3], температура приземного слоя воздуха в последние 20 лет увеличилась в северо-западной части России более чем на 1°C.

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что в водах суши намечились тенденции изменений химического состава под воздействием глобальных изменений окружающей среды и климата. Несмотря на значительное уменьшение выбросов в атмосферу окислов

серы и азота, металлов, прямой зависимости восстановления химического состава вод (точнее, возврата к прежнему природному состоянию) от этих факторов не наблюдается. Сохраняется тенденция изменения ионной композиции в сторону обеднения вод обменными основаниями (кальцием и магнием) и обогащения вод токсичными веществами и биогенными элементами. Особо следует подчеркнуть выявленный феномен нарастания содержания растворенного органического вещества. Он наблюдается также в скандинавских странах и Северной Америке [24]. Если экстраполировать полученные нами данные на весь бассейн российской Арктики, то сток органического вещества в окраинные моря за 10 лет увеличился на более чем на 350 т. Дополнительный сток углерода в сочетании с потеплением климата, бесспорно, приведет к повышению продуктивности и нарушениям в прибрежных экосистемах.

Заключение

Функционирование горно-металлургических и горно-обогачительных производств приводит к загрязнению поверхностных вод суши и развитию антропогенно-обусловленных процессов, таких как обогащение вод металлами, закисление и эвтрофирование.

Экологические негативные последствия загрязнения вод металлами зависят от их концентрации, форм нахождения и особенностей поведения, комбинаций и сопутствующих факторов (закисление или эвтрофирование). В условиях сопутствующего эвтрофирования в подледный период экологическая опасность возрастет на порядок вследствие дефицита кислорода и вовлечения большой группы металлов в редокс-цикл. Процессы десорбции металлов из донных отложений в зимний период начинают приобретать ведущее значение в формировании дозы воздействия металлов для донной фауны. Под действием кислотных выпадений металлы

выщелачиваются в водные системы, вызывая повышение фона в отдаленных от промышленных центров регионах.

Кислотные осадки способствуют закислению озер на уязвимых территориях по геологическому строению. Особо опасная ситуация создается в период снеготаяния в ручьях, когда накопленные металлы в составе талых вод стремительно поступают в водосборные бассейны. По нашим оценкам, до 75% металлов выносятся с водосборов в период половодья, создавая ударную волну токсического действия для водных обитателей литоральных зон.

Эвтрофирование вод является следствием урбанизации промышленных центров и сброса коммунально-бытовых стоков в водные системы. Эвтрофирование интенсивно развивается в мелководных прогреваемых заливах озер и представляет экологическую опасность вследствие развития кислородного дефицита у дна в период длительной полярной зимы.

Анализ долговременных изменений показал, что в водах наметились тенденции изменений химического состава под воздействием региональных и глобальных изменений окружающей среды и климата, что проявилось в снижении поступления катионов с водосбора и увеличении содержания органических веществ (гумусовой природы). К позитивным явлениям относится снижение концентраций тяжелых металлов в водах суши в последние два десятилетия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-29-06948).

Литература

1. Государственный доклад о состоянии окружающей среды в Мурманской области 2009 г. // Отчет Госкомприроды Мурманской области. — Мурманск, 2010.
2. Гашкина Н. А. Зональные особенности распределения биогенных элементов и органического вещества в малых озерах // Водные ресурсы. — 2011. — Т. 38, № 3. — С. 325—345.
3. Груза Г. В., Ранькова Э. Я. Наблюдаемые и ожидаемые изменения климата России: температура воздуха. — Обнинск: ФГБУ «ВНИИИГМИ-МЦД», 2012. — 194 с.
4. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. — М.: Наука, 2006. — 261 с.
5. Моисеенко Т. И. Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. — М.: Наука, 2003.
6. Моисеенко Т. И. Теоретические основы нормирования антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики. — Апатиты: Изд-во КНЦ, 1997. — 261 с.
7. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П. Экотоксикологическая оценка техногенных гидрогеохимических аномалий (на примере Кольского горно-металлургического комплекса) // Геохимия. — 1999. — № 10. — С. 1000—1017.

8. Моисеенко Т. И., Лукин А. А., Кудрявцева Л. П. и др. Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра. — М.: Наука, 2002. — 476 с.
9. Моисеенко Т. И., Гашкина Н. А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. — М.: Наука, 2010. — 268 с.
10. Никаноров А. М., Брызгалов Н. А. Загрязнение в импактных зонах России. — [Б. м.]: Гидромет, 2007.
11. Хендерсон-Саллерс Б., Маркленд Х. Р. Умирающие озера: Причины и контроль антропогенного эвтрофирования. — Л.: Гидрометеиздат, 1990. — 279 с.
12. Хубларян М. Г., Моисеенко Т. И. На Крайнем Севере снижается качество воды // Вестн. РАН. — 2000. — Т. 70, № 4. — С. 307—313.
13. Dillon P. J., Evans H. E., Scholer P. J. The effects of acidification on metal budgets of lakes and catchments // Biogeochemistry. — 1988. — Vol. 5. — P. 201—220.
14. Henriksen A., Kamari I., Posch M., Wilander A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters // AMBIO. — 1992, № 21. — P. 356—363.
15. Henriksen A., Skjelvåle B. L., Mannio J. et al. Northern European Lake Survey, 1995: Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales // AMBIO. — 1998. — Vol. — 27, № 2. — P. 80—91.
16. Jeffrey S. K., Norton S. A., Haines T. A. et al. Mechanisms of episodic acidification in low-order streams in Maine, USA // Environmental Pollution. — 1992. — Vol. 78. — P. 37—44.
17. Mannio J. Responses of headwater lakes to air pollution changes in Finland: Academic dissertation / Univ. of Helsinki. — [S. l.], 2001. — 226 p.
18. Moiseenko T. I. A Fate of Metals in Arctic Surface Waters. Method for Defining Critical Levels // The Science of the Total Environment. — 1999. — P. 19—39.
19. Moiseenko T. I., Kudryavtseva L. P. Trace Metals Accumulation and Fish pathologies in Areas affected by Mining and Metallurgical enterprises // Environmental Pollution. — 2001. — Vol. 114 (2). — P. 285—297.
20. Moiseenko T. I., Rodyushkin I., Dauvalter V. A. Geochemical migration and covariation of elements in the Imandra Lake, Barents Region: Re-print of Lulea Technology University. — Lulea, Sweden, 1996. — 96 p.
21. Rast W., Lee G. Relationship between summary mean and maximum chlorophyll-a concentration in Lakes // Env. Sci. Technol. — 1979. — № 13. — P. 869—870.
22. Rosseland B. O., Staurnes M. Physiological Mechanism for Toxic Effects and Resistance to Acidic Water: An Ecophysiological and Ecotoxicological Approach // Acidification of Freshwater Ecosystem: Implications for the Future. — [S. l.], 1994. — P. 227—245.
23. Skjelvåle B. L., Andersen T., Fjeld E. et al. Heavy Metals in Nordic Lakes; Concentrations, Geographical Patterns and Relation to Critical Limits // AMBIO. — 2001. — Vol. 30, № 1. — P. 2—10.
24. The 12 year report: Acidification of Surface Water in Europe and North America: Trends, biological recovery and heavy metals. — [S. l.], 2000. — 115 p. — (NIVA-Report SNO 4208/2000; ICP Water report 52/2000).