

Поток тяжелых металлов (Ni и Cu) на водосборе субарктического озера

В. А. ДАУВАЛЬТЕР, Н. А. КАШУЛИН

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
184209, Апатиты, Академгородок, 14а
E-mail: vladimir@inper.ksc.ru*

Статья поступила 27.11.2013

АННОТАЦИЯ

Рассматривается один из методологических подходов к оценке потока, баланса и накопления тяжелых металлов в озере в условиях многолетнего аэротехногенного загрязнения. На примере Чунозера, расположенного на территории Лапландского государственного биосферного заповедника, Мурманская область, проведена оценка накопления тяжелых металлов в донных отложениях за более чем 70-летний период деятельности предприятия горно-металлургического комплекса (ГМК “Североникель”). Установлено, что мощность загрязненных донных отложений на большей части акватории озера в среднем составляет 2 см, а средняя скорость осадконакопления за последние 20 лет – 1 мм/год. Накопленные в донных отложениях металлы могут представлять опасность загрязнения воды в будущем, особенно при развитии процессов эвтрофирования озера. Вследствие особенностей потока веществ в Чунозере, проточного типа движения водных масс и вытянутой формы озера, в донных отложениях озера накапливается только около 3 % поступающих на территорию водосбора тяжелых металлов, в отличие от крупнейшего в области оз. Имандра, где аккумуляция тяжелых металлов достигает 55 % благодаря их поступлению преимущественно в составе сточных вод и малым скоростям течения воды.

Ключевые слова: поток, баланс, накопление, тяжелые металлы, озеро, донные отложения.

Водоемы служат коллекторами всех видов загрязнения, а донными отложениями (ДО) аккумулируются загрязняющие вещества (ЗВ). Таким образом, ДО накапливают информацию о потоках ЗВ в водоемы в историческом срезе [Förstner, Wittmann, 1981; Melnikov, 1991]. Накопленные тяжелые металлы (ТМ) в ДО при изменении физико-химических условий на водосборной площади и в самом водоеме (например, pH, Eh, содержание растворенного кислорода, бактериальная активность), а также при снижении интенсивности антропогенной нагрузки могут снова поступать в водную толщу и в пищевую цепь экосистемы и значительно

влиять на водные ресурсы. Некоторые относительно инертные или безвредные для окружающей среды неорганические вещества могут разрушаться или реагировать с другими, образуя растворимые и потенциально токсичные формы (например, процесс метилирования Hg и Pb) [Линник, Набиванец, 1986; Мур, Рамамурти, 1987]. При изменении гидрологических условий (сильный шторм или весеннее половодье) ТМ могут также перейти из ДО в водную толщу, и проблема загрязнения поверхностных вод может внезапно стать широко распространенной и серьезно повлиять на водные экосистемы.

Как показано в некоторых работах [Моисеенко и др., 1997а, 1998; Даувальтер и др., 1999; Даувальтер, Ильяшук, 2007], для ряда металлов, в том числе Ni, Cu, Cd, Pb, Zn, Co, характерно резкое повышение концентраций в придонных слоях и поровых водах во взвешенной и растворенной их фазах, что связано с их круговоротом в системе вода – дно. При дефиците O₂ создается барьер в придонном слое воды и поверхностных слоях ДО для захоронения этих металлов. Изменение окислительно-восстановительных условий у дна приводит к появлению редокс-циклов, механизм которых хорошо известен для Mn и Fe. В бескислородных условиях у дна происходят их восстановление и подъем в растворенной форме до слоев, обогащенных O₂, где они опять окисляются и переходят в нерастворенную форму. В этот процесс вовлекаются также ТМ. В придонном слое в условиях аноксии будут наблюдаться восстановление и десорбция элементов. Высокая степень положительной корреляции ($r > 0,8$) названных выше элементов с Mn и Fe во взвешенной и растворенной фракциях свидетельствует об их совместном круговороте в придонных горизонтах. С этим могут быть связаны области высоких концентраций ионных форм ТМ в придонных слоях. При развитии эвтрофирования в озере процесс десорбции металлов из ДО в водную толщу может усиливаться. В последнее десятилетие наблюдается усиление массового развития фитопланктона (“цветение вод”) во многих природно-олиготрофных водоемах Мурманской области вследствие изменения климата и загрязнения водоемов биогенными элементами [Кашулин и др., 2013]. Наиболее ярко эти процессы проявляются в крупнейшем водоеме региона – оз. Имандра. Усиление процессов эвтрофирования приведет к изменению физико-химических условий в водной толще и донных отложениях, главным образом, к восстановительной обстановке, при которой резко увеличивается миграционная способность металлов, в том числе и тяжелых. Следовательно, ТМ, накопленные в ДО, в ближайшие годы могут быть источником вторичного загрязнения поверхностных вод, если процессы эвтрофирования будут усиливаться такими же темпами.

Внимание к ТМ, сорбируемым ДО, связано также с тем, что многие водные организмы и промысловые виды рыб проводят большую часть жизненного цикла внутри или на поверхности ДО водных экосистем. Таким образом, ТМ посредством потребления высшими водными организмами, включая рыб, в конечном итоге могут поступать в организм человека. Прямое поступление ТМ от ДО в организмы гидробионтов – один из основных путей их проникновения и аккумуляции в организме человека [Мур, Рамамурти, 1987; Kashulin et al., 2011].

Загрязняющие вещества не всегда закрепляются в ДО. Они могут быть ремобилизованы, и тем самым увеличивать биодоступность токсичных химических веществ и их миграцию по пищевым цепям. Если их концентрации в водной фазе низкие, ТМ, аккумулярованные в ДО, могут сильнее влиять на водные организмы, чем металлы, растворенные в водной толще.

Главное, что учитывается при разработке программ по охране водных ресурсов – ограничение содержания ЗВ, поступающих в водные объекты, которые не должны превышать концентрации выше известных хронических и токсичных уровней. Этот подход может также применяться и для ДО. В таком случае надо рассматривать и долговременное нахождение ЗВ в ДО, которое определяет их поведение, обусловленное физико-химическими и биохимическими реакциями в водных системах.

Цель настоящей работы – описание одного из подходов к оценке потока, баланса и накопления токсичных ТМ в озере при его аэротехногенном загрязнении. С его помощью удастся сформировать представление о важности ДО как источника вторичного загрязнения для последующего прогноза экологической опасности накопленных в них ТМ (на примере Чунозера – водоема, находящегося в пределах Лапландского государственного биосферного заповедника).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Основным объектом исследования на территории Лапландского государственного биосферного заповедника является озеро-реч-

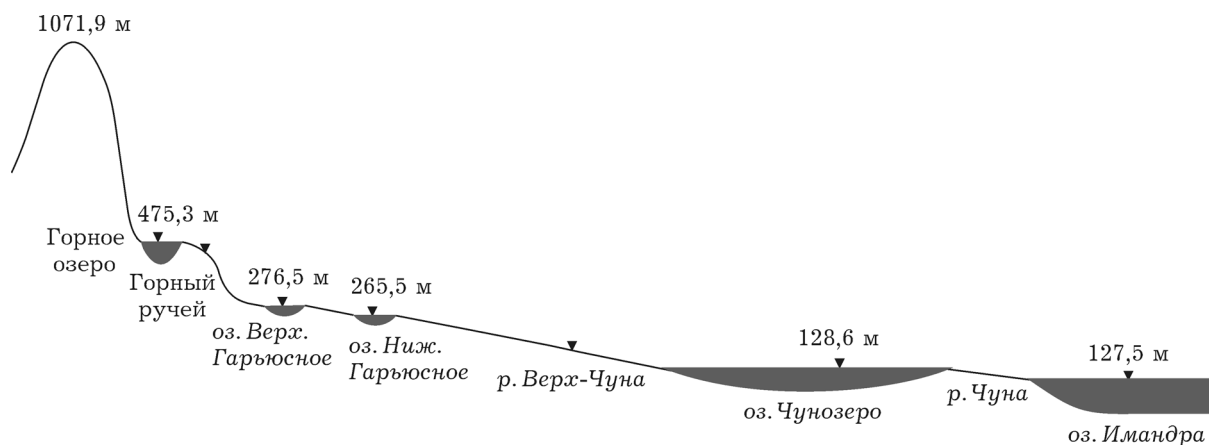


Рис. 1. Схема течения р. Чуна

ная система р. Чуна, включающая оз. Горное, реки Верх. и Ниж. Чуна, оз. Чунозеро и более мелкие озера (рис. 1). Исследования также проведены на водосборной площади Чунозера – оз. Ельявр, Горном ручье, горно-лесном ручье и ручье Кокоринский.

Оз. Чунозеро входит в водосборный бассейн оз. Имандра (рис. 2). Сравнительно глубокое, берега каменистые, торфяных болотных участков очень мало. Это озеро расположено у подножия Ньякка-тундры, являющейся продолжением Чуна-тундры. Чунозе-

ро – самое большое озеро Лапландского государственного биосферного заповедника, его озерно-речная система занимает около 20 % площади заповедника. Оно расположено вдоль его южной границы и целиком находится на его территории. Абсолютная высота – 128,6 м, площадь зеркала – 20,8 км², площадь водосбора – 570,8 км², длина – 20,3 км, ширина почти на всем протяжении – 1 км, наибольшая ширина напротив центральной усадьбы заповедника достигает 2,6 км, а в самом узком месте всего 500 м. В западную

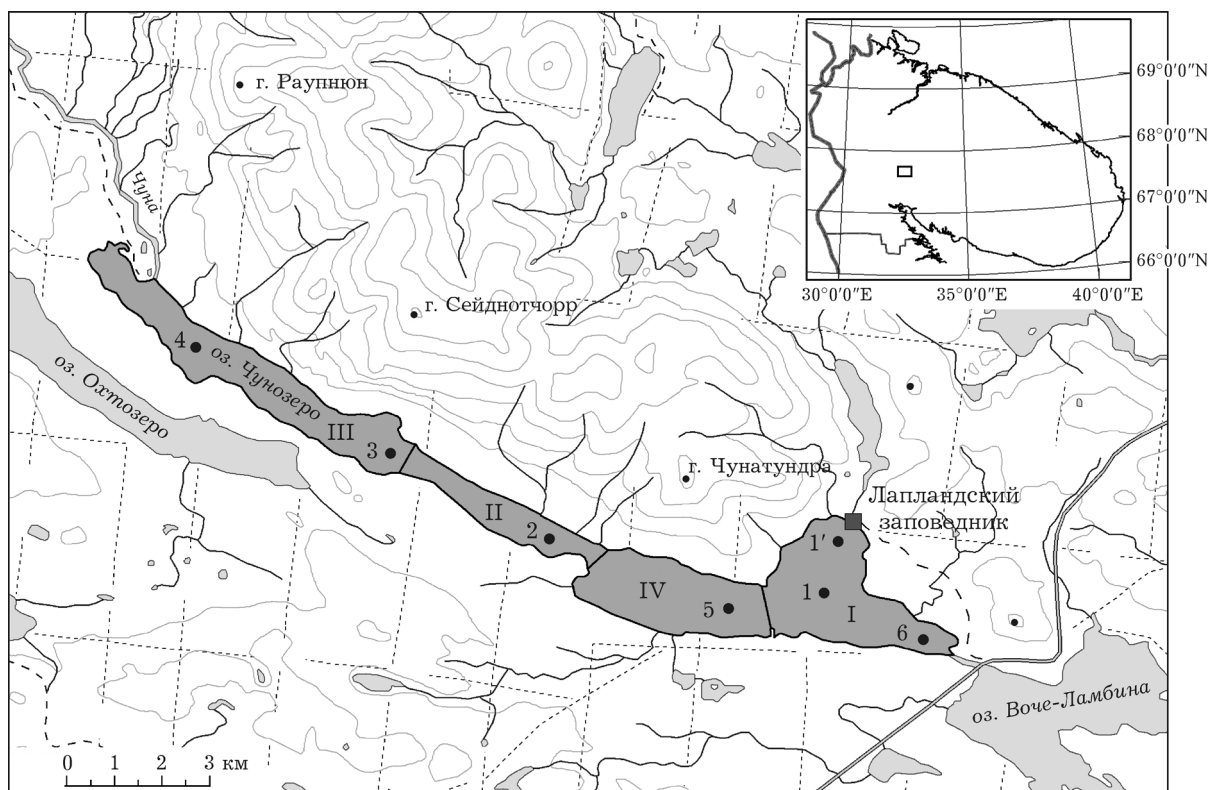


Рис. 2. Карта-схема отбора проб воды и ДО на оз. Чунозеро

часть озера впадает р. Верхняя Чуна, а из восточной вытекает Нижняя Чуна. Всего в Чунозеро впадает 17 рек и ручьев, текущих, главным образом с Чуна-тундры. Уровень озера более чем на метр выше уровня Имандры, он незначительно колеблется по сезонам, так как регулируется стоком порожистой р. Нижняя Чуна, впадающей в Воче-ламбину оз. Имандра.

С севера к озеру вплотную подходит горный массив Чуна-тундры [Семенов-Тянь-Шанский, 1975]. Весь южный берег окружен невысокими вараками (сопками). Вдоль всего северного берега тянется хорошо выраженный береговой вал, сложенный из камней, а сверху поросший травянистой древесной растительностью. Песчаных берегов почти нет. Берега местами отмельные, а иногда дно круто обрывается вниз от самого берега. Достигнув значительной глубины, дно становится плоским и отлого спускается к максимальным глубинам. Местами имеются «корги» (отмели), поднимающиеся с глубины почти до самой поверхности. У самых берегов дно каменистое, а начиная с глубины 1,5–2,0 м появляется ил [Владимирская, 1951]. Тип берегов, окруженный вараками, несколько другой. Береговые валы местами выражены хорошо, но песчаных участков гораздо больше. Они тянутся вдоль всего берега, прерываясь россыпями камней. Там, где имеются болота, торфяники обрываются прямо в озеро. Дно иногда сложено из больших каменистых глыб. Восточная часть озера имеет длину около 10 км и является самой широкой. Глубины постепенно увеличиваются с востока на запад от 15 до 36 м.

В связи с особенностями формы и распределения глубин озеро замерзает и вскрывается неравномерно. Первым замерзает акватория озера вблизи р. Верхняя Чуна, далее узкая западная, а потом восточная часть. Иногда эти участки замерзают одновременно (главным образом в середине ноября). Последней замерзает самая глубокая часть озера. Вскрытие происходит в обратном порядке. Озеро вскрывается очень поздно, лед приходит в движение в среднем в начале июня, но в случае поздней весны (1941, 1968, 1969 и 1971 гг.) оно очищается ото льда только во второй половине июня. Вода остается до-

вольно холодной все лето, в теплые годы (1960, 1972) температура поверхностного слоя достигала 24 °С, но чаще за все лето не поднимается выше 20 °С [Владимирская, Семенов-Тянь-Шанский, 2004; Семенов-Тянь-Шанский, 1975].

Растительность Чунозера очень бедна. В губах, где имеется песчаное дно, встречаются заросли ежеголовки и водяного лютика. Реже встречаются рдесты, водяная сосенка, болотный хвощ и тростник. Заросли тростника, болотного хвоща и осоки имеются только в западном конце озера. Эти места служат нерестилищами для окуня и щуки. По мелководным местам озера распространен расходник.

Схема точек отбора проб на Чунозере и его водосборной площади была определена таким образом, чтобы наиболее полно охватить все районы. Комплексные съемки на исследуемой территории проводились с 1987 по 2001 г. и включали до шести станций на акватории Чунозера (см. рис. 2). Наиболее полными являются материалы исследований озера в 2000–2001 гг., когда были проведены сезонные наблюдения в каждом месяце. В 1988–1999 гг. для выявления динамики потока элементов с водосбора был проведен детальный мониторинг химического состава вод малых ручьев, отражающих основные типы водосборов Чунозера (Горный ручей в Чуна-тундре, горно-лесной ручей, ручей Кокоринский). С 1993 по 2000 г. в рамках проектов AL:PE-1, AL:PE-2 и MOLAR (Mountain Lake Research) было исследовано оз. Горное в Чуна-тундре, из которого берет начало р. Верхняя Чуна [Моисеенко и др., 19976].

Отбор проб воды для гидрохимических исследований в озерах осуществлялся в поверхностном и придонном (при глубине >3 м) слоях пластиковым батометром в полиэтиленовые бутылки. Параллельно определялась температура воды. Химико-аналитические работы проводились в стационарных условиях. В отобранных пробах определялись: рН, электропроводность, цветность, содержание кислорода, $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$, NH_4^+ , $\text{N}_{\text{общ}}$, PO_4 , $\text{P}_{\text{общ}}$, Si, перманганатная окисляемость, щелочность, сульфаты, хлориды, K, Na, Ca, Mg, TМ. Все аналитические методики определения основных гидрохимических парамет-

ров приведены в соответствие международным стандартам [Standard method..., 1975; Руководство..., 1977; Лурье, 1984]. Для контроля качества измерений pH, щелочности, концентраций хлоридов, сульфатов, щелочных и щелочноземельных элементов использовалась специализированная компьютерная программа ALPEFORM, включающая в себя сведения о балансе ионов, а также измеренные и расчетные значения электропроводности.

Для оценки современного экологического состояния Чунозера и изучения истории развития и загрязнения территории его водосбора были отобраны колонки ДО в различных частях озера и в разные сезоны. Отбор колонок ДО Чунозера производился 12 сентября 2000 г. со станций 1 (глубина озера в месте отбора колонки 25 м), 2 (8,5 м) и 4 (12,5 м). 30 октября 2000 г. около центральной усадьбы Лапландского заповедника (станция 1') была отобрана колонка ДО с глубины 15 м. Следующей весной (31 мая 2001 г.) на станции 5 была отобрана колонка с глубины озера 22 м.

Отбирались пробы ДО отборником колонок ДО открытого гравитационного типа (внутренний диаметр 44 мм) с автоматически закрывающейся диафрагмой. Отборник изготовлен из плексигласа по образцу, разработанному Скогхеймом [Skogheim, 1979], позволяющему транспортировать колонки в лабораторию ненарушенными для дальнейшего использования. Колонки ДО были разделены на слои по 1 см, помещены в полиэтиленовые контейнеры и отправлены в лабораторию для анализа, где они хранились при температуре 4 °С до анализа.

Первичная обработка проб ДО (высушивание, определение влажности, прокаливание и определение потерь при прокаливании) и определение содержания металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Sr, Cr, Al) проводились в химико-аналитической лаборатории Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) Кольского научного центра РАН.

Образцы ДО (примерно 5 г) были высушены в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 6 ч, и определялась влажность образца [Håkanson, 1980]. Затем образ-

цы прокаливались в муфельной печи при температуре 450–500 °С в течение 4 ч для определения потерь при прокаливании (далее в тексте ППП) как косвенного показателя содержания органического вещества. Образцы затем растирались в яшмовой ступе и сохранялись при температуре 4 °С до химического анализа.

Для определения валовых концентраций металлов 0,4 г навеска образца ДО обрабатывалась 4 мл концентрированной азотной кислотой (HNO₃) класса ОСЧ в автоклаве с тефлоновым вкладышем при температуре 140 °С в течение 4 ч. Содержимое автоклава потом охлаждалось до комнатной температуры, и 2 мл аликвота перемещалось в 60 мл пластиковую бутылочку и разбавлялось деионизированной водой до объема 25 мл. Результирующий раствор анализировался в центре коллективного пользования (ЦКП) ИППЭС КНЦ РАН (аттестат аккредитации испытательной лаборатории (центра) № РОСС RU.0001.517126) атомно-абсорбционным спектрофотометром (AAS-3, Perkin-Elmer 360, 460 и 560) в воздушно-пропановом (Ni, Cu, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Na, K, Sr, Cr), воздушно-ацетиленовом (Mg, Ca) и закись азота – ацетиленовом (Al) пламени. Контроль качества осуществлялся путем анализа стандартных образцов PACS-2 (Канада) и L6M (Финляндия). Отклонение от стандартизованных значений не превышало значений допустимой ошибки для анализируемых элементов (20 %). Все концентрации металлов выражены в микрограммах на грамм (мкг/г) сухого веса.

Выпадение ЗВ на территорию водосбора Чунозера определялось по методике Н. Е. Раткина [2006] по результатам гидрохимического опробования снежного покрова и жидких осадков, выполненным в 2000–2001 гг. на территории водосборного бассейна Чунозера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав озерных вод формируется в результате подвижного равновесия между приходными и расходными составляющими солевого баланса [Алекин, 1953], где основное значение в формировании химичес-

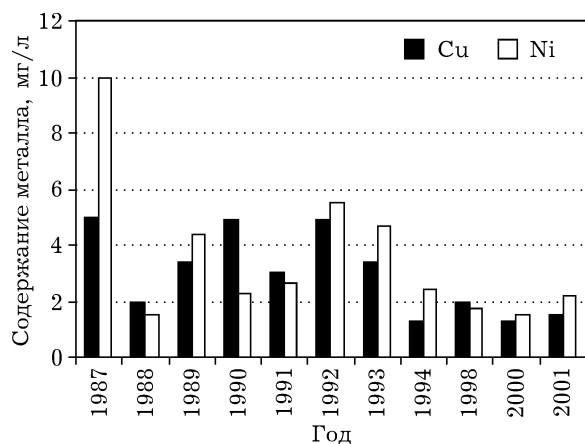


Рис. 3. Среднегодовая динамика содержания Ni и Cu в воде р. Чуна

кого состава пресных озер имеет соотношение между притоком и стоком:

$$S_{\text{пр}} + S_{\text{атм. ос}} + S_{\text{гр}} = S_{\text{ст}} + S_{\text{эол}} + S_{\text{фил}} + S_{\text{ос}},$$

где $S_{\text{пр}}$ – соединения, вносимые притоками; $S_{\text{атм. ос}}$ – соединения, вносимые атмосферными осадками и пылью; $S_{\text{гр}}$ – соединения, вносимые грунтовыми водами; $S_{\text{ст}}$ – соединения, выносимые стоками; $S_{\text{эол}}$ – соединения, выносимые ветром; $S_{\text{фил}}$ – соединения, теряемые при фильтрации; $S_{\text{ос}}$ – соединения, выпадающие в осадок.

Длительный ряд наблюдений в течение 15 лет на стоке озера (р. Чуна) позволяет проследить временные тенденции гидрохимического состава озера. Каких-либо значительных изменений, несмотря на близость промышленных предприятий, как в содержании основных ионов, так и в их соотношении в этот период не произошло, хотя отмечается снижение содержания сульфатов с 5 мг/л (1987–1990 гг.) до 3 мг/л (1991–2001 гг.). Среднегодовое поступление загрязняющих веществ в оз. Имандра со стоком р. Чуна составляет: Ni – 10,1 т; Cu – 10,7 т. Многолетние исследования, проводимые на р. Чуна, показали, что среднегодовые концентрации металлов за последнее десятилетие постепенно снизились (рис. 3). Изменение гидрохимического состава Чунозера произошло вследствие снижения объемов производства ГМК “Североникель” в начале 90-х гг. XX в., что вызвало снижение техногенных выбросов в атмосферу и на территорию водосбора [Moiseenko et al., 1995]. Содержание Cu в Чунозере в на-

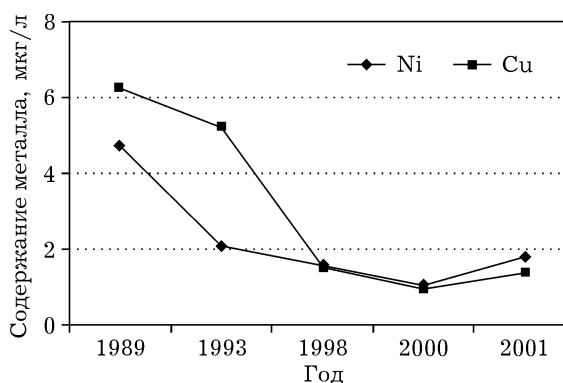


Рис. 4. Среднегодовая динамика Ni и Cu в воде Чунозера

чале этого столетия было от 0,4 до 1,5 мкг/л, что находится на границе ПДК_{рбхз} (1 мкг/л), Ni – 0,7–2,2 мкг/л (рис. 4). В придонном слое в части проб отмечается несколько более высокое содержание ряда элементов. Значительная часть металлов, поступающих на территорию водосбора, связывается и откладывается в почвах и в ДО водоемов. Вместе с тем в Чунозере также прослеживается сезонная динамика гидрохимического режима, обусловленная влиянием загрязняющих веществ из атмосферы. Исследования сезонной динамики распределения Cu и Ni показали, что максимальные значения наблюдались в подледный период (октябрь – апрель) с минимальным поверхностным стоком и максимальной долей подземного стока (рис. 5). В период весеннего снеготаяния в водоеме происходит резкое снижение концентраций основных ионов, когда общая минерализация составляет около 2 мг/л (наибольшая минерализация – 24 мг/л в зимний период). В ав-

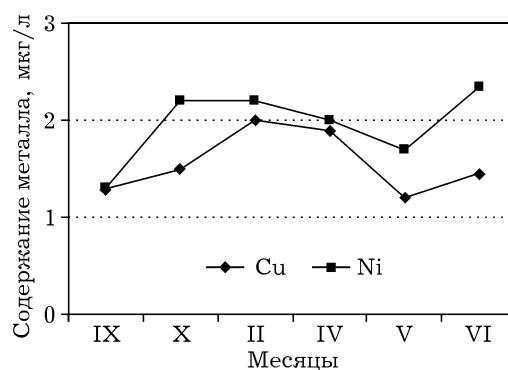


Рис. 5. Сезонная динамика Ni и Cu в воде Чунозера

густе – сентябре концентрация ионов практически одинакова по всей водной толще вследствие направленного стока и ветрового перемешивания. Снижение концентраций основных ионов в период половодья в Чунозере сопровождается резким кратковременным снижением значений рН до 5,96. Содержание сульфатов снижается до 2,24 мг/л, гидрокарбонатов – до 9,1 мг/л.

Схема расположения точек отбора проб поверхностных вод в наших исследованиях позволила проследить закономерности в перераспределении химических элементов по мере движения водного потока на всем протяжении р. Чуна. Состав поверхностных вод на территории Лапландского заповедника формируется в основном под воздействием природных факторов, влияющих на протекание различных процессов и распределение химических элементов, как в толще воды, так и на поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Наиболее важными из химических и физико-химических процессов являются растворение и выщелачивание твердой фазы, образование неорганических и органических малорастворимых соединений, окислительно-восстановительные реакции, распределение элементов между жидкой и твердой фазой в результате адсорбции и ионного обмена. Из биологических процессов наиболее существенное значение имеют разложение клеток отмерших организмов и ферментативная деструкция органических соединений, а также потребление химических элементов гидробионтами и прижизненные выделения в период их развития. Особое место занимают поступления в природные воды гумусовых веществ, вымываемых водой из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов природных образований, включающих остатки растений.

Чунозеро служит коллектором аэротехногенного загрязнения всей водосборной площади, и ЗВ в конечном итоге аккумулируются в ДО. При изменении физико-химических или гидрологических условий загрязняющие вещества могут снова поступать в водную толщу из ДО. Скорость аккумуляции металлов зависит не только от природной и антропогенной нагрузки на водоем, но и от морфометрических характеристик озера, рН

и окислительно-восстановительного потенциала воды, содержания в ней взвешенных веществ, гранулометрического состава ДО, содержания органического материала, концентрации окислов и гидроокислов Fe и Mn в ДО, и многих других факторов.

Современные ДО Чунозера в отобранных колонках представлены тонкодисперсными глинистыми илами серого и зеленого цвета, в естественном состоянии текучими или сильно пластичными (влажность отложений до 90–96 %, т. е. минерального вещества в них всего лишь 4–10 %), с довольно большим содержанием (в пересчете на сухой вес) органического материала (на станции 1' более 20 %), поэтому плотность ДО невысокая, немного превышает плотность воды – в среднем 1,15 г/см³.

Оценка количества аккумулированных в ДО загрязняющих веществ проводилась с использованием результатов исследования вертикального распределения концентраций металлов в толще ДО на отдельных станциях (рис. 6). Оценка баланса накопления токсичных ТМ в озере при его аэротехногенном загрязнении проводилась по двум приоритетным для Мурманской области загрязняющим металлам – Ni и Cu. Ниже приводится описание распределения этих ТМ в толще ДО Чунозера.

Среднее содержание Ni в осадочных породах Земной коры по исследованиям Боуэна [Bowen, 1966] составляет от 2 до 70 мкг/г, а по данным А. П. Виноградова (1962) – 95 мкг/г. Существуют значительные вариации в концентрациях Ni в фоновых ДО озер Мурманской области – от 4,3 до 187 мкг/г [Даувальтер, 1999]. Значение средней фоновой концентрации Ni по 140 озерам равно 29,3 мкг/г, а стандартное отклонение – 21,6 мкг/г. В ДО озер Мурманской области диапазон концентраций Ni находится в пределах от 2 до 7206 мкг/г. В самых глубоких слоях колонки ДО со станции 1' Чунозера содержания Ni (32–35 мкг/г) подобны средним фоновым концентрациям Ni в ДО Мурманской области (см. рис. 6). Далее по мере приближения к поверхности ДО происходит постепенное увеличение концентраций Ni до максимального значения (971 мкг/г) в поверхностном слое 0–1 см. Увеличение концентраций Ni про-

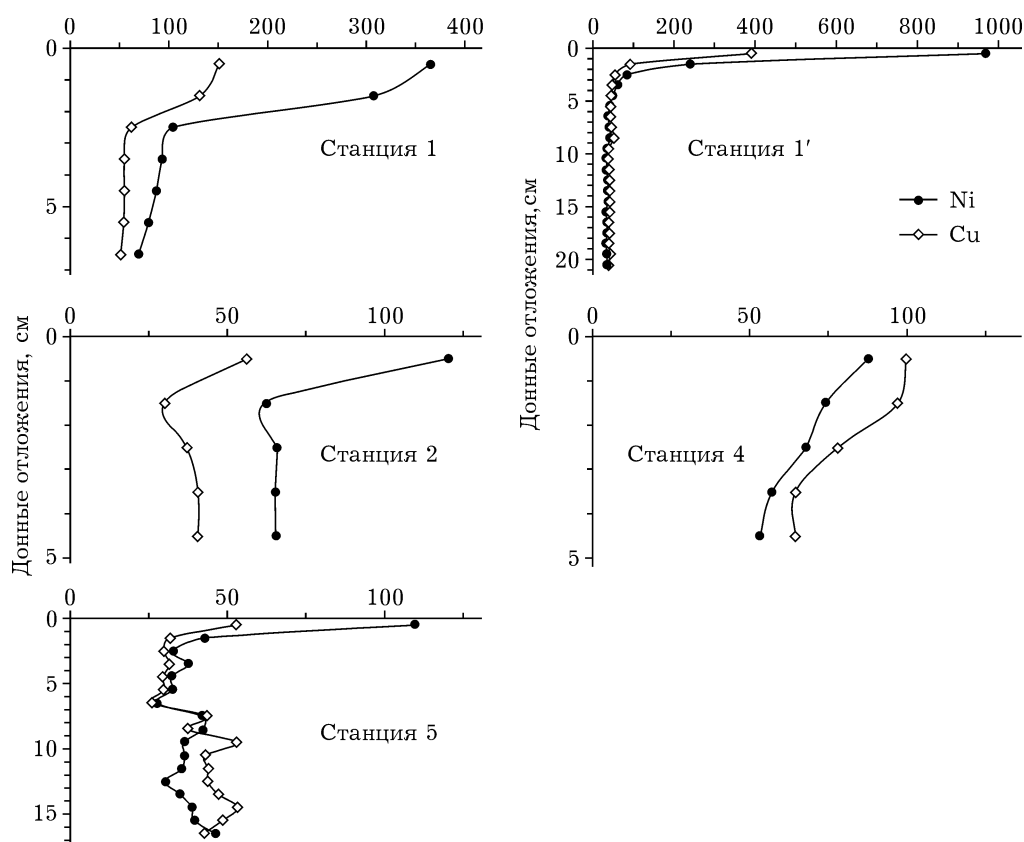


Рис. 6. Вертикальное распределение концентраций Ni и Cu (мкг/г сухого веса) в ДО станций Чунозера

изошло почти в 30 раз, и этот элемент можно отнести к загрязняющим экосистему Чунозера. В распределении концентраций Ni в толще ДО со станции 1' Чунозера отмечается разделение – колонка делится на две части. Нижняя часть (3–21 см) с низкими концентрациями Ni (32–61 мкг/г) и верхняя часть (0–3 см) с высокими концентрациями (85–971 мкг/г). Повышенное поступление ТМ может быть также связано с воздушными переносами из соседнего источника загрязнения – комбината “Североникель”, который находится в 35 км от озера. Повышенные содержания Ni в поверхностных слоях ДО отмечаются также и на станции 1 (см. рис. 6), но оно почти в 3 раза меньше, чем на станции 1'. На остальных станциях Чунозера концентрации Ni в поверхностных слоях ДО значительно ниже (около 100 мкг/г). Как уже было сказано выше, гидрологические условия на акваториях этих станций не позволяют накапливаться тонкодисперсному материалу с высоким содержанием органического

материала, который является прекрасным адсорбентом загрязняющих веществ, в том числе и ТМ.

Среднее содержание Cu в осадочных породах по исследованиям Боуэна находится в пределах 4–50 мкг/г [Bowen, 1966], а по данным А. П. Виноградова (1962) – 95 мкг/г. Наши предыдущие исследования [Даувальтер, 1999] показали, что, так же как и для Ni, существуют значительные вариации в фоновых концентрациях Cu в ДО озер Мурманской области. Значения концентраций находятся в диапазоне от 2,5 до 296 мкг/г. Средняя фоновая концентрация Cu, рассчитанная по 125 исследуемым озерам, равна 44,2 мкг/г. Большое значение стандартного отклонения (47,4 мкг/г) является следствием большого диапазона фоновых концентраций по отдельным озерам. В ДО малых озер Мурманской области диапазон концентраций Cu находится в пределах от 2,5 до 6495 мкг/г [Даувальтер, 1999]. В самых глубоких слоях колонки ДО со станции 1' Чунозера содержание Cu

Расчет массы ТМ в загрязненных ДО по отдельным зонам Чунозера за период 1980–2000 гг.

Зона	Площадь, м ²	Мощность, м	Объем, м ³	Масса, т	H ₂ O, %	Ni, т	Cu, т
I	4,00 · 10 ⁶	0,018	0,072 · 10 ⁶	0,083	94,47	2,15	0,87
II	1,56 · 10 ⁶	0,018	0,028 · 10 ⁶	0,032	83,77	0,47	0,22
III	3,64 · 10 ⁶	0,018	0,066 · 10 ⁶	0,075	78,59	1,28	1,58
IV	3,80 · 10 ⁶	0,018	0,068 · 10 ⁶	0,079	78,97	1,25	0,70
Сумма	13,00 · 10 ⁶		0,234 · 10 ⁶	0,269		5,17	3,39

(40–43 мкг/г) примерно равно среднему фоновому содержанию в ДО озер Мурманской области. В поверхностных слоях ДО (0–3 см) происходит (ранее отмеченное для Ni) увеличение концентраций Cu (см. рис. 6). В распределении концентраций Cu в колонке ДО со станции 1' Чунозера отмечается разделение, аналогичное значениям Ni, – колонка делится на две части. Нижняя часть (2–21 см) с низкими концентрациями Cu (37–55 мкг/г) и верхняя часть (0–2 см) с относительно высокими концентрациями (92–391 мкг/г). На станции 1 также отмечаются повышенные содержания Cu в поверхностных слоях ДО (см. рис. 6), но оно более чем в 2 раза меньше, чем на станции 1'. На остальных станциях Чунозера концентрации Cu в поверхностных слоях ДО значительно ниже (менее 100 мкг/г).

Подсчет количества поступивших и аккумулярованных в ДО загрязняющих элементов за период антропогенного влияния производился по методике американского ученого Артура Хоровица [Horowitz et al., 1993, 1995]. Для оценки количества аккумулярованных в ДО загрязняющих веществ были определены площади дна озера в различных зонах, соответствующих станциям отбора проб (см. рис. 2), начиная с глубины более 10 м (табл. 1). При проведении исследований по оценке накопления ТМ в ДО с каждой станции была отобрана одна колонка, характеризующая мощность слоя с повышенным содержанием металлов, и установлено, что мощность загрязненных ДО на большей части акватории озера составляет в среднем 2 см (см. рис. 6). Нижний слой (глубже 2 см) соответствует доиндустриальному этапу накопления ДО и значения концентраций в нем можно считать фоновыми для данного озера.

Объем ДО с повышенными концентрациями металлов (слой 0–2 см) определялся умножением площади каждой зоны в районе станции на мощность загрязненных ДО в соответствующей колонке. Масса загрязненных ДО рассчитывалась соответственно для каждой зоны умножением объема на плотность ДО. Масса загрязняющего элемента рассчитывалась умножением массы загрязненных ДО на средние концентрации элемента во влажных ДО [Даувальтер и др., 2000]. Общая масса в целом по озеру определялась суммированием результатов по отдельным зонам. Результаты расчета объема и массы загрязненных ДО представлены в табл. 1, из которой следует, что за период 1980–2000 гг. в ДО накоплено 5,17 т Ni и 3,39 т Cu. Таким образом, можно подсчитать, что в среднем за год за 20-летний период в ДО накапливается 0,26 т Ni и 0,17 т Cu.

Наиболее высокие концентрации металлов отмечены в ДО восточной части озера (станции 1 и 1', зона I на рис. 2), которая характеризуется наибольшей шириной и спокойным гидродинамическим режимом, что обеспечивает наиболее благоприятные условия для осадконакопления тонкодисперсных частиц с большой сорбционной способностью металлов, в том числе и ТМ. Также немаловажным является расположение этой части озера по отношению к Чуна-тундре, которая не создает естественной преграды для поступления ТМ на водосбор данной акватории и самого озера из главного источника загрязнения региона – ГМК «Североникель». На основании расчета величины интегрального стока с водосбора и накопления металлов ДО определен процент аккумуляции металлов ДО, который составляет для Ni 2,5 %, для

Т а б л и ц а 2

Баланс Ni и Cu на водосборе Чунозера

Составляющие баланса	Ni	Cu
Выпадение на территорию водосбора Чунозера, т/год ¹	17	18
Вынос в Чунозеро с территории водосбора, т/год ²	10,3	10,7
Аккумуляция в озере (в водной массе), т ³	5,2	4,4
Аккумуляция в ДО, т	0,26	0,17
Вынос со стоком р. Чуна, т/год ⁴	10	10,5

П р и м е ч а н и е. ¹ Данные [Раткин, 2006]; ² ~60 % от выпадения на территорию водосбора Чунозера [Раткин, 2006]; ³ произведение объема воды в озере на среднюю концентрацию элемента в воде; ⁴ по данным Мурманского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

Cu – 1,5 % от общего поступления металлов на территорию водосбора (табл. 2). Количество металлов (до 97 % от ежегодного поступления), выносимых р. Чуна, соответствует их “транзитной” нагрузке на озеро. Для сравнения, в оз. Имандра процент аккумуляции составляет 55,6 % – для Ni и 40,9 % – для Cu [Даувальтер и др., 2000], за счет непосредственного поступления этих металлов со сточными водами ГМК “Североникель” и особенностей гидрологических условий.

Таким образом, высокий уровень проточности Чунозера и его морфологические особенности обуславливает незначительные уровни аккумуляции ЗВ в ДО. Вместе с тем в водных массах озера постоянно находится значительное количество ЗВ, составляющих порядка 50 % от среднегодового их стока с территории водосбора. Ежегодное увеличение содержания металлов в экосистеме озера составляет около 300 кг для Ni и 800 кг для Cu. Соответственно, за двадцатилетний период в озере накоплено 6 и 16 т этих элементов. Учитывая, что поток металлов не прекращается, в экосистеме озера будет происходить постепенное накопление этих высокотоксичных загрязняющих веществ на фоне их постоянной “транзитной” нагрузки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе разработанных в ИППЭС КНЦ РАН методов расчета содержания ЗВ в снежном покрове и жидких осадках и их аккумуляции в ДО водоемов, а также в результате

проведенных гидрохимических исследований на водосборе р. Чуна было установлено пространственное распределение азротехногенной нагрузки, годовая и сезонная динамика содержания основных ионов и ТМ в реках и озерах и вертикальное распределение ТМ в ДО Чунозера. Установлено, что, несмотря на стабильное влияние азротехногенных выбросов горно-металлургических предприятий области на водосбор реки, поверхностные воды сохраняют природный гидрокарбонатно-кальциевый состав воды, но прослеживается увеличение поступления ТМ в составе воды в период весеннего половодья и их содержания в поверхностных слоях ДО Чунозера, что пагубно влияет на состояние фито- и зоопланктона и зообентоса, а также рыбной части сообщества водоемов. Для Чунозера рассчитан баланс ЗВ, в результате чего было установлено, что вследствие особенностей антропогенной (азротехногенной) нагрузки и самого озера (вытянутая форма и проточный тип движения водных масс) в ДО накапливается только около 3 % поступающих на территорию водосбора ТМ, в отличие от крупнейшего в области оз. Имандра, где аккумуляция ТМ достигает 55 % благодаря их поступлению преимущественно в составе сточных вод и малым скоростям течения воды в озере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-05-98803-р_север_а). Авторы статьи благодарят сотрудников лаборатории водных экосистем Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН за помощь и содействие в выполнении данной работы, а так-

же анонимного рецензента за конструктивные замечания, позволившие существенно улучшить качество статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1953. 296 с.
- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Владимирская М. И. Рыбы озер центральной части Кольского полуострова // Отчет фондов Лапландского гос. биосферного заповедника. 1951. 130 с.
- Владимирская М. И., Семенов-Тян-Шанский О. И. Фауна рыб Лапландского заповедника // Живая Арктика. Мурманск: ФГУП МИПП “Север”. 2004. № 1. С. 154–174.
- Даувальтер В. А. Закономерности осадконакопления в водных объектах европейской Субарктики (природоохранные аспекты проблемы): дис. ... д-ра геогр. наук. Апатиты, 1999. 398 с.
- Даувальтер В. А., Моисеенко Т. И., Родюшкин И. В., Кудрявцева Л. П., Шаров А. Н. Миграция и круговорот серы в субарктическом озере Имандра, загрязняющемся стоками горно-металлургического производства // Геохимия. 1999. № 6. С. 626–636 [Dauvalter V., Moiseenko T., Rodyushkin I., Kudryavtseva L., Sharov A. Sulfur migration and cycle in a subarctic lake contaminated by wastes of a mining complex: a case study of Lake Imandra // *Geochem. Int.* 1999. Vol. 37, N 6. P. 552–561].
- Даувальтер В. А., Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Сандимиров С. С. Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения // Водные ресурсы. 2000. Т. 27, № 3. С. 313–321 [Dauvalter V., Moiseenko T., Kudryavtseva L., Sandimirov S. Accumulation of heavy metals in Lake Imandra because of its pollution with industrial waste // *Water Resour.* 2000. Vol. 27, N 3. P. 279–287].
- Даувальтер В. А., Ильяшук Б. П. Условия образования железо-марганцевых конкреций в донных отложениях озер в пределах Балтийского кристаллического щита // Геохимия. 2007. № 6. С. 680–684 [Dauvalter V. A., Ilyashuk B. P. Conditions of formation of ferromanganese nodules in the bottom sediments of lakes in the Baltic Shield // *Geochem. Int.* 2007. Vol. 45, N 6. P. 615–619].
- Кашулин Н. А., Даувальтер В. А., Сандимиров С. С., Раткин Н. Е., Терентьев П. М., Королева И. М., Вандыш О. И., Кудрявцева Л. П. Антропогенные изменения лотических экосистем Мурманской области. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2007. Ч. 2: Озерно-речная система реки Чуна в условиях аэротехногенного загрязнения. 238 с.
- Кашулин Н. А., Даувальтер В. А., Денисов Д. Б., Валькова С. А., Вандыш О. И., Терентьев П. М., Кашулин А. Н. Некоторые аспекты современного состояния пресноводных ресурсов Мурманской области // *Вестн. МГТУ.* 2013. Т. 16, № 1. С. 98–107.
- Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
- Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
- Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Родюшкин И. В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд-во КНЦ, 1997а. 127 с.
- Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Каган Л. Я. Горные озера как маркеры загрязнения воздуха // Водные ресурсы. 1997б. Т. 24, № 5. С. 600–608 [Moiseenko T., Dauvalter V., Kagan L. Mountain lakes as indicators of air pollution // *Water Resour.* 1997b. Vol. 24, N 5. P. 556–564.]
- Моисеенко Т. И., Даувальтер В. А., Родюшкин И. В. Механизмы круговорота природных и антропогенных металлов в поверхностных водах Субарктики // Там же. 1998. Т. 25, № 2. С. 231–243. [Moiseenko T., Dauvalter V., Rodushkin I. Mechanisms of the cycle of natural and human-introduced metals in surface waters of the Arctic basin // *Ibid.* 1998. Vol. 25, N 2. P. 212–224].
- Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 285 с.
- Раткин Н. Е. Закономерности и уровни аэротехногенного загрязнения ландшафтов Мурманской области и Севера Скандинавии: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. М., 2006. 24 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
- Семенов-Тян-Шанский О. И. Лапландский заповедник. Мурманск: Кн. изд-во, 1975. 244 с.
- Bowen H. J. M. Trace elements in Biochemistry. L.: Academic Press, 1966. 274 p.
- Förstner U., Wittmann G. Metal Pollution in the Aquatic Environment. N.Y.: Springer-Verlag, 1981. 486 p.
- Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach // *Water Resour.* 1980. Vol. 14. P. 975–1001.
- Horowitz A., Elrick K. A., Cook R. B. Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of lake Coeur d’Alene, Idaho, USA. Pt. I: Surface sediments // *Hydrological Proc.* 1993. Vol. 7. P. 403–423.
- Horowitz A., Elrick K. A., Robbins J. A., Cook R. B. Effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of lake Coeur d’Alene, Idaho, USA. Pt. II: Subsurface sediments // *Ibid.* 1995. Vol. 9. P. 35–54.
- Kashulin N. A., Terentyev P. M., Amundsen P.-A., Dauvalter V. A., Sandimirov S. S., Kashulin A. N. Specific Features of Accumulation of Cu, Ni, Zn, Cd, and Hg in Two Whitefish *Coregonus lavaretus* (L.) Morphs Inhabiting the Inari-Pasvik Lacustrine-Riverine System // *Inland Water Biol.* 2011. Vol. 4, N 3. P. 383–392.

- Melnikov S. A. Report on heavy metals // State of the Arctic environment. Rovaniemi, Arctic Centre Publications, 1991. P. 82–153.
- Moiseenko T. I., Kudryavtseva L. P., Rodyushkin I. V., Dauvalter V. A., Lukin A. A., Kashulin N. A. Airborne contaminants by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia) // The Sci. Total Environ. 1995. Vol. 160/161. P. 715–727.
- Skogheim O. K. Rapport fra Arungenprosjektet. Oslo: As-NLH., 1979. N 2. 7 p.
- Standard method for examination for water and wastewater. 14th edition, ALHA-AWWA-WPCF. Washington, American Public Health Association, 1975. 1195 p.

The Flow of Heavy Metals (Ni and Cu) in the Catchment Area of a Subarctic Lake

V. A. DAUVALTER, N. A. KASHULIN

*Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Scientific Center, RAS
184209, Apatity, Akademgorodok, 14a
E-mail: vladimir@inep.ksc.ru*

A methodological approach to estimation of flow, balance and accumulation of heavy metals in a lake in the conditions of long-term air pollution was considered. On the example of the Chunozero Lake, the estimation of accumulation of heavy metals in sediments for more than 70-years period of activity of the mountain-metallurgical enterprise (“Severonickel” company) and Lapland State Biospheric Reserve was carried out. It was determined, that thickness of the polluted sediments on a greater part of lake water area averages 2 cm, and average sedimentation rate for last 20 years equals 1 mm/year. The metals accumulated in lake sediments can represent danger of pollution of water column in the future, especially in the case of development of lake eutrophication. Due to the nature of substances flow in Chunozero, running type of water masses movement and an elongated form of the lake, sediments accumulate only about 3 % of the heavy metals entering the catchment area, in contrast to the largest lake in the Murmansk Region – Imandra, where the accumulation of heavy metals reaches 55 %, mainly due to their entering with the wastewater and also because of low velocity of water flow.

Key words: flow, balance, accumulation, heavy metals, lake, sediments.