

УДК 550.4 (471.21)

**ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
СУБАРКТИЧЕСКОГО ОЗЕРА ШУОНИЯУР В УСЛОВИЯХ СНИЖЕНИЯ
КИСЛОТНОЙ НАГРУЗКИ**

Т.Г. Кашулина, Н.А. Кашулин, В.А. Даувальтер

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН

Аннотация

Обобщены результаты долговременных исследований (1990-2013 гг.) динамики основных гидрохимических показателей субарктического оз. Шуонияур, расположенного в зоне аэротехногенного влияния горно-металлургического комбината «Печенганикель». Выявлено достоверное увеличение щелочности и кислотонейтрализующей способности вод озера, снижение диапазона сезонных колебаний pH и щелочности воды, уменьшение содержания SO_4^{2-} в воде озера за период наблюдений, как результат снижения нагрузки кислотообразующих агентов вследствие снижения эмиссионных потоков SO_2 .

Ключевые слова:

гидрохимия, озеро, Мурманская обл., тяжелые металлы, загрязнение, закисление.



Введение

Закисление поверхностных вод и территорий водосборов является одной из актуальнейших проблем северных регионов. В результате выпадения кислых атмосферных осадков ($pH < 5.6$) нарушается природное кислотно-щелочное равновесие поверхностных вод, обуславливающее снижение pH,

происходит их обогащение биогенными веществами, в первую очередь содержащими N, S, и увеличиваются концентрации неорганического алюминия и других токсичных ионов, таких как Cd^{+2} , Pb^{+2} и др. В результате сложных взаимосвязанных изменений физико-химических параметров водной среды трансформируется структура и продуктивность экосистемы водоема, часто сопровождающаяся гибелью кислоточувствительных организмов [1–4].

Озеро Шуонияур находится в импактной зоне воздействия комбината «Печенганикель», который функционирует с 1930-х гг. и считается одним из основных источников эмиссии SO_x , NO_x , Ni, Cu и других тяжелых металлов в Северной Фенноскандии [5]. Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН (ИППЭС КНЦ РАН) проводит комплексный мониторинг состояния оз. Шуонияур в последнюю четверть века, начиная с 1990 г.

Материалы и методы

Озеро Шуонияур (водосбор р. Шуонийоки) расположено в 20 км на юг от п. Никель и 40 км на юго-запад от г. Заполярный, где размещены цеха обжига руды и ее плавки комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК» (рис. 1). Это относительно большое (площадь озера – 11.3 км², площадь водосбора – 285.8 км²), мелководное, овально-удлиненное (с запада на восток) озеро ледникового происхождения, длина которого 7.2 км, ширина – 2.8 км [6]. Наибольшие глубины (до 10 м) располагаются в центральной части озера. Годовое количество осадков в Печенгском районе – 450–500 мм, испарение – около 200 мм. Большая часть осадков выпадает в виде снега в зимний период. Территория водосборной площади по типу ландшафтов относится к лесотундровой зоне [6, 7]. Основные техногенные потоки, влияющие на водосбор озера, –

атмосферные эмиссии кислотообразующих оксидов серы и азота, пылевые и аэрозольные частицы Cu, Ni, Co, а также загрязненные трансграничные атмосферные потоки [8–10]. Основной пик производственной деятельности по переработке медно-никелевого сырья в этом районе относится к концу 1970-х – началу 1980-х гг. В этот период на комбинате перерабатывались высокосернистые норильские руды, что обуславливало максимальные объемы выбросов SO₂ (рис. 2). С середины 1990-х гг. в результате усовершенствования технологических процессов и перехода на местные малосернистые руды эмиссия SO₂ в атмосферу уменьшается. Выраженное снижение продолжалось до 2004 г., затем уровень эмиссии стабилизировался.

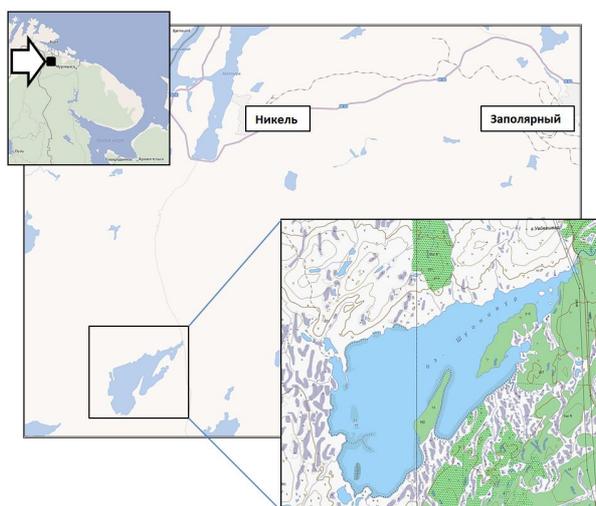


Рис. 1. Схема расположения оз. Шуонияур

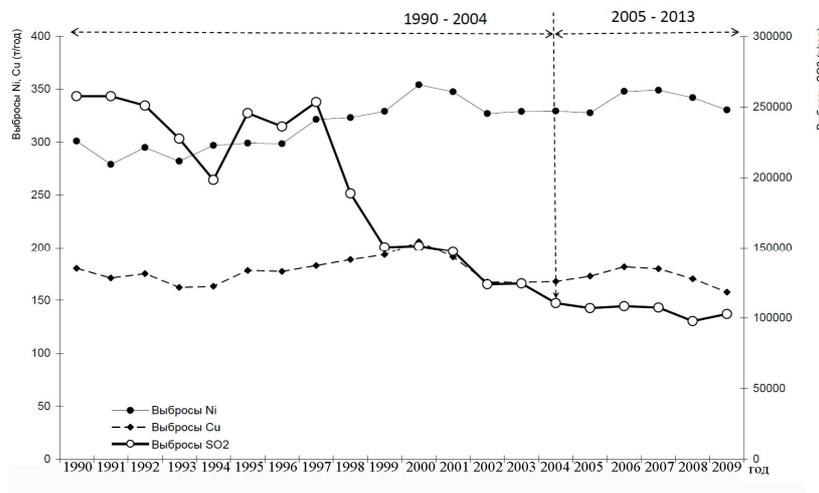


Рис. 2. Динамика выбросов в атмосферу соединений никеля, меди и оксида серы комбинатом «Печенганикель» [10]

Отбор проб воды и химико-аналитические измерения осуществляли по сертифицированным российским и международным методикам [11, 12] в аккредитованном Центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН. Пробы воды отбирали пластиковым батометром в полиэтиленовые бутылки в центральной части озера с поверхностного (0.5 м) и придонного (1 м от дна) горизонтов весной после схода снежного покрова и в осенний период после осеннего охлаждения. Контроль качества результатов измерений включал балансые

расчеты концентраций основных ионов минерализации и зарядов. Расхождение суммарных содержаний катионов и анионов в пробах воды не превышало $\pm 5\%$.

Результаты и их обсуждение

Среднее значение минерализации воды оз. Шуонияур за период наблюдений 1990–2013 гг. составило 23.9 ± 2.1 мг/л. По показателю минерализации воды озеро можно отнести к ультрапресным (классификация А.М. Овчинникова), наиболее пресным по классификации Н.И. Толстихина (10–30 мг/л) или очень малой минерализации <100 мг/л (классификация О.А. Алекина). Основные гидрохимические показатели воды озера за период мониторинга приведены в таблице.

Основные гидрохимические показатели воды оз. Шуонияур (1990–2013 гг.)

Параметр	N	Значение*	Параметр	N	Значение
pH	40	$\frac{6.17-6.93}{6.70(6.73) \pm 0.17}$	HCO_3^- , мг/л	40	$\frac{4.03-5.86}{5.11(5.22) \pm 0.45}$
Электропроводность, мкСм/см	40	$\frac{21.7-32.0}{24.13(23.9) \pm 2.15}$	SO_4^{2-} , мг/л	40	$\frac{3.11-8.50}{3.69(3.43) \pm 0.94}$
Щелочность, мкг-экв/л	40	$\frac{66.0-96.0}{83.75(85.5) \pm 7.31}$	SO_4^{2-} **, мг/л	40	$\frac{2.85-8.20}{3.43(3.18) \pm 0.93}$
Цветность, °Pt	39	$\frac{10-32}{17(17) \pm 5}$	Cl^- , мг/л	40	$\frac{1.57-2.4}{1.84(1.83) \pm 0.19}$
$\text{C}_{\text{орг}}$, мг/л	40	$\frac{3.38-6.20}{4.59(4.58) \pm 0.52}$	NO_3^- , мкгN/л	39	$\frac{0-98}{11(4) \pm 17}$
Ca^{+2} , мг/л	39	$\frac{1.40-1.96}{1.81(1.85) \pm 0.13}$	$\text{N}_{\text{общ}}$, мкгN/л	39	$\frac{88-597}{159(13) \pm 101}$
Mg^{+2} , мг/л	40	$\frac{0.50-0.80}{0.61(0.62) \pm 0.06}$	PO_4^{3-} , мкгP/л	39	$\frac{0-5}{2(1) \pm 1}$
Na^+ , мг/л	40	$\frac{1.41-2.00}{1.58(1.56) \pm 0.12}$	$\text{P}_{\text{общ}}$, мкгP/л	40	$\frac{2-10}{4(4) \pm 1.8}$
K^+ , мг/л	40	$\frac{0.31-0.47}{0.40(0.40) \pm 0.03}$	Si, мг/л	39	$\frac{1.11-1.74}{1.43(1.4) \pm 0.13}$

*В числителе указан минимум-максимум; в знаменателе – среднее (медианное значение) \pm стандартное отклонение.

**Сульфаты с поправкой на морскую соль.

В настоящее время вода оз. Шуонияур по преобладающему аниону относится к гидрокарбонатно-сульфатному классу (по О.А. Алекину), по преобладающему катиону – к группе кальция, по соотношению концентраций основных ионов, выраженных в эквивалентной форме, – ко II группе: $[\text{HCO}_3^-] < [\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}] < [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$ (табл.). Химический состав воды озера в 2013 г. можно выразить в виде формулы Курлова:

$$M(0.023 \text{ г/л} / 0.22 \text{ мкэкв/л}) \frac{\text{HCO}_3(43)\text{SO}_4(34)\text{Cl}(23)}{\text{Ca}(43)\text{Mg}(24)\text{Na}(29)\text{K}(4)} \text{pH} 6.84.$$

Анализ многолетней динамики гидрохимических показателей за период наблюдений позволяет выявить ряд закономерностей. На рис. 3 показаны изменения относительного состава главных ионов минерализации в воде оз. Шуонияур, свидетельствующие о снижении роли SO_4^{2-} и

Na⁺ в ионном балансе.

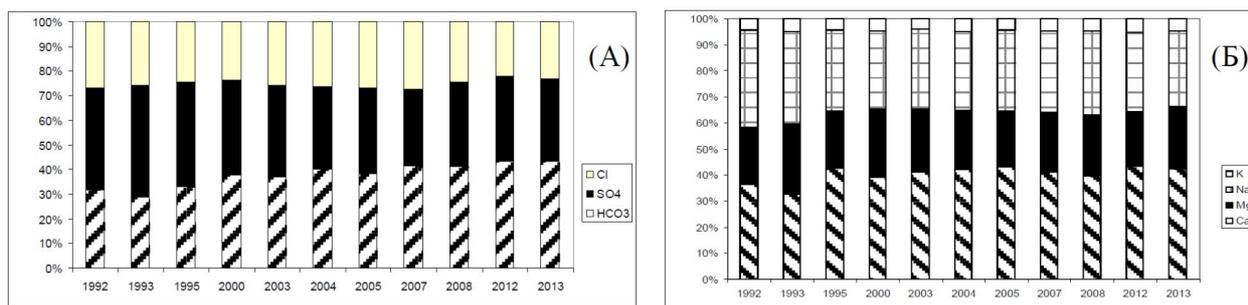
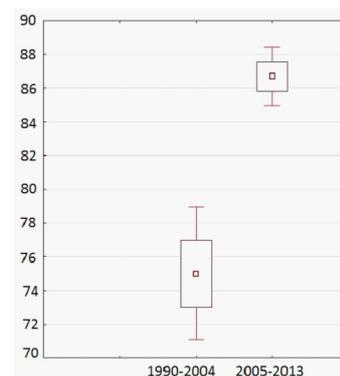
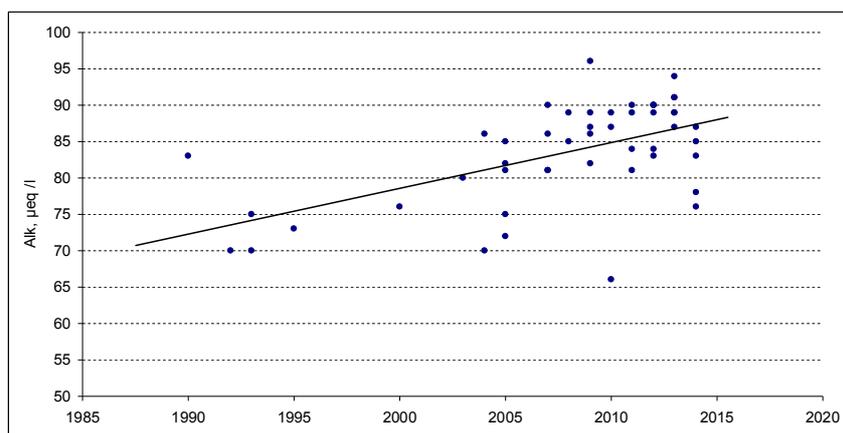
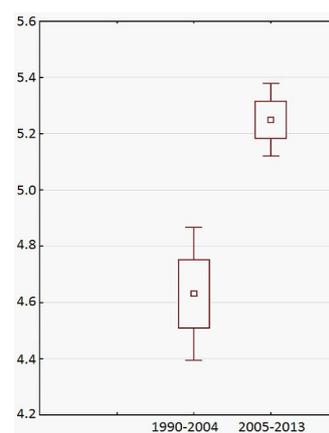
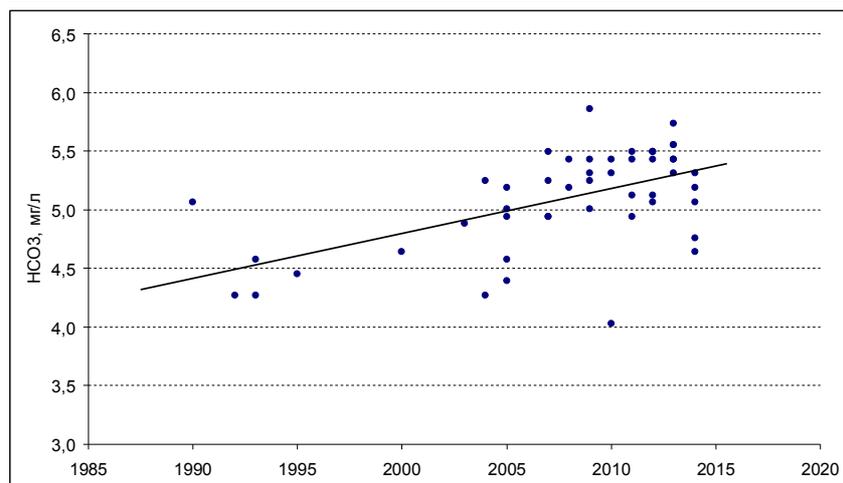


Рис. 3. Изменение относительного состава основных анионов (А) и катионов (Б) минерализации вод оз. Шуонияур

Установлено среднее значение щелочности (Alk) воды оз. Шуонияур – 85.5 ± 7.3 мкг-экв/л при минимальном – 70 мкг-экв/л, зафиксированном в 1992 г. Это довольно высокий показатель, учитывая, что, по данным метеонаблюдений, основной эмиссионный поток от производственных мощностей комбината «Печенганикель» локализуется в районе озера [5]. После 1992 г. выявлен достоверный тренд увеличения щелочности воды озера ($p=0.001$) (рис. 4).



А



Б

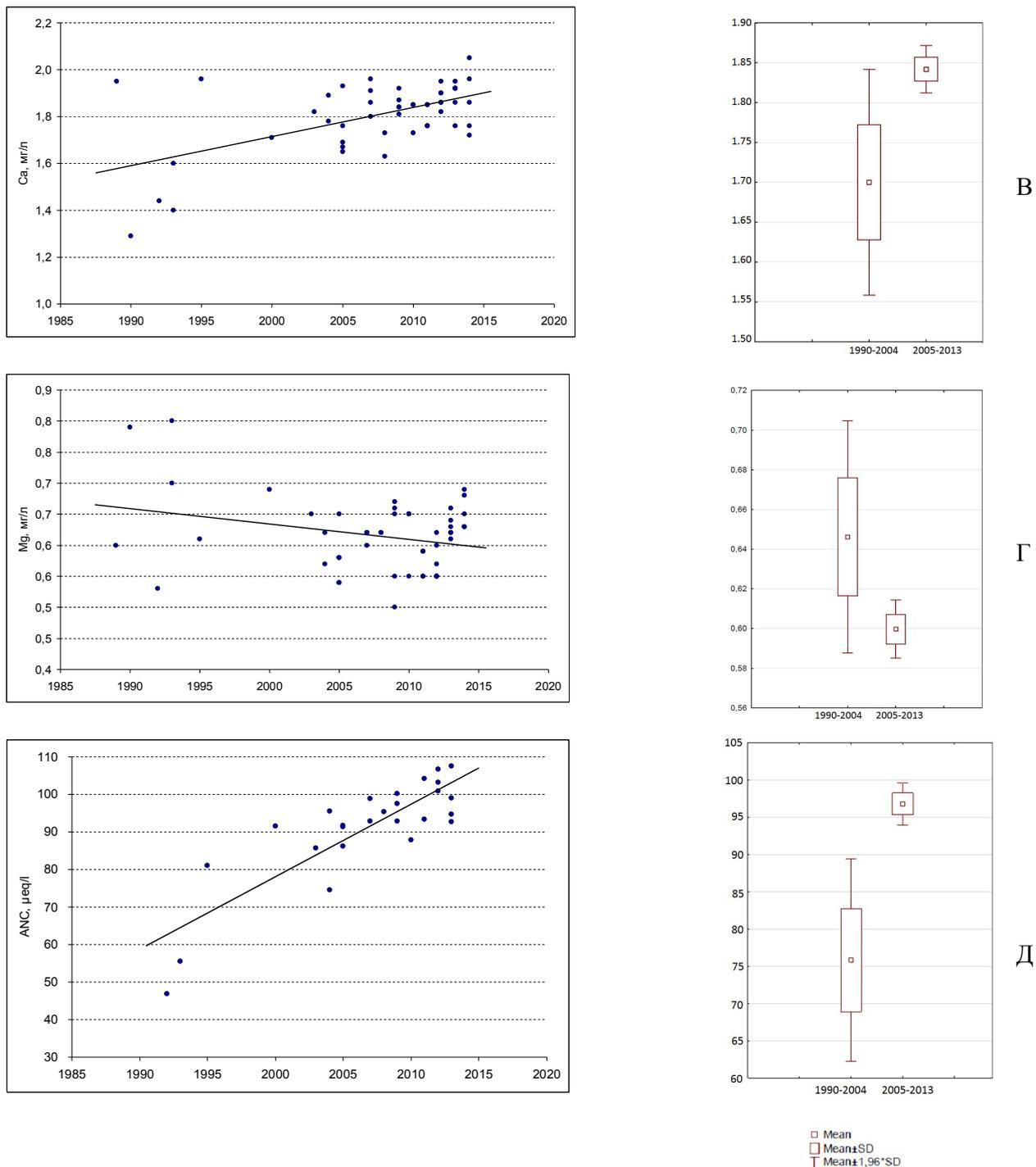


Рис. 4. Динамика щелочности (А), содержания карбонат-иона $[HCO_3^-]$ (Б), кальция (В), магния (Г), кислотонейтрализующей способности (АНС) (Д) вод оз.Шуонияур за 1992–2013 гг. (поверхностный горизонт)

Средние значения щелочности за 2005–2013 гг. были выше на 11.7 мкг-экв/л ($t=5.91$) аналогичных показателей за 1990–2004 гг. Вместе с тем, в соответствии с принятой классификацией экологического статуса (ES) природных вод [13], водоем находится на первой стадии закисления (значение щелочности менее 0.1 мкг-экв/л). Отмечены значительные сезонные

колебания щелочности озера с минимальными значениями в паводковые периоды, что является типичным для водоемов при аэротехногенном характере их загрязнения кислотообразующими соединениями. Наибольший диапазон сезонных колебаний щелочности наблюдался в 1990-е гг. Одновременно с увеличением щелочности в 2000-е гг. достоверно ($p=0.01$) снижается диапазон сезонных колебаний (рис. 5). Так, весной 2004 г. щелочность на 16 мкг-экв/л была ниже, чем летне-осенний период, а в 2013 г. – на 5 мкг-экв/л.

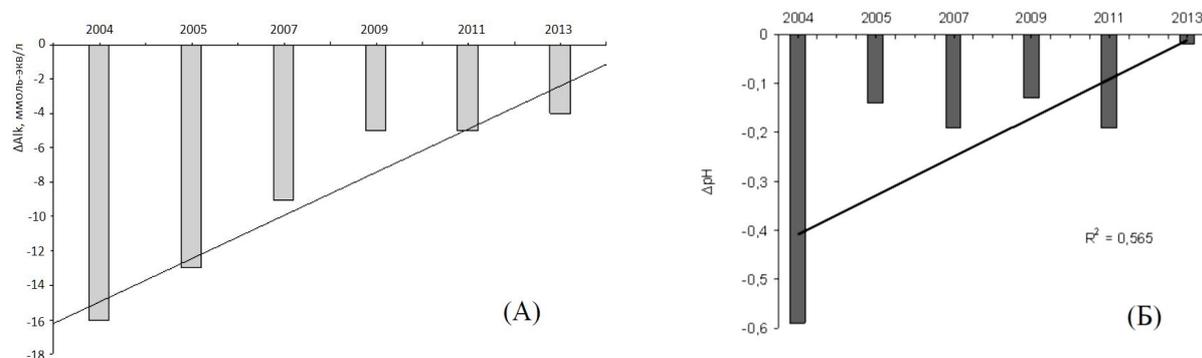


Рис. 5. Динамика величины сезонных (весна – осень) колебаний щелочности (ΔAlk) (А) и рН (Б) вод оз. Шуонияур в период 2004 – 2013 гг. (поверхностный горизонт)

В период наблюдений достоверно установлено увеличение содержания гидрокарбоната в воде озера (рис. 3, 4). Средние значения за 2005–2013 гг. превышали на 0.62 мг/л ($t=4.47$) аналогичные показатели за 1990–2004 гг. Эти изменения сопровождались увеличением содержания в воде кальция. Средние значения за 2005–2013 гг. были выше на 0.14 мг/л ($t=3.06$), чем в 1990–2004 гг., но содержание магния при этом снижалось. В 2005–2013 гг. его содержание было на 0.05 мг/л ($t=2.24$) ниже, чем в предыдущий период.

Многолетние изменения кислотонейтрализующей способности (ANC) озера (1992–2013 гг.), рассчитанные как разница в суммарных концентрациях в воде озера щелочных катионов и анионов сильных кислот [14], демонстрируют достоверный тренд увеличения значений этого показателя ($p=0.01$) (рис. 4). При этом среднее значение ANC озера составляет 91 ± 16 мкг-экв/л. Средние значения ANC за 2005–2013 гг. были выше на 20.95 мкг-экв/л ($t=4.37$) аналогичных показателей за 1990–2004 гг.

Существующий баланс основных ионов вод озера определяет близконеутральные значения рН воды (рис. 6). Наблюдается достоверное увеличение рН воды озера с 2005 г. ($p=0.01$). Диапазон колебаний рН за период наблюдений составил 6.17–6.93 (медиана $M=6.70 \pm 0.17$). Средние значения рН воды за 1990–2004 и 2005–2013 гг. повысились на 0.14 ($t=2.33$), при этом уменьшилась амплитуда (ΔpH) сезонных (весенне-летних) колебаний рН воды озера (рис. 5). В 2004 г. в весенний период, когда с паводковыми водами происходит максимальное поступление в водоем кислотообразующих агентов, отмечено подкисление воды на 0.6 единиц рН, в то время как в 2005–2013 гг. весеннее снижение рН составляло 0.02–0.19 (рис. 5).

Достоверные снижения сезонных колебаний щелочности (ΔAlk), кислотности (ΔpH) воды и характер направленности их многолетних изменений свидетельствуют об увеличении кислотонейтрализующей способности воды озера (рис. 5). И хотя снижение выбросов кислотных осадков отмечается с 1992 г., именно 2004 г. можно считать началом некоторой стабилизации буферной системы вод озера. При этом наиболее выраженным было снижение концентрации сульфатов, ставшее ответом на уменьшение объемов эмиссии соединений серы комбинатом «Печенганикель». Эти процессы имеют конгруэнтный характер ($R=0.852$, $R_{\text{кр}}=0.847$; $p=0.001$). Достоверное снижение средних значений сульфатов за 1990–2004 и 2005–2013 гг. составило 1.39 мг/л ($t=5.00$) при уменьшении сезонной вариабельности (рис. 6).

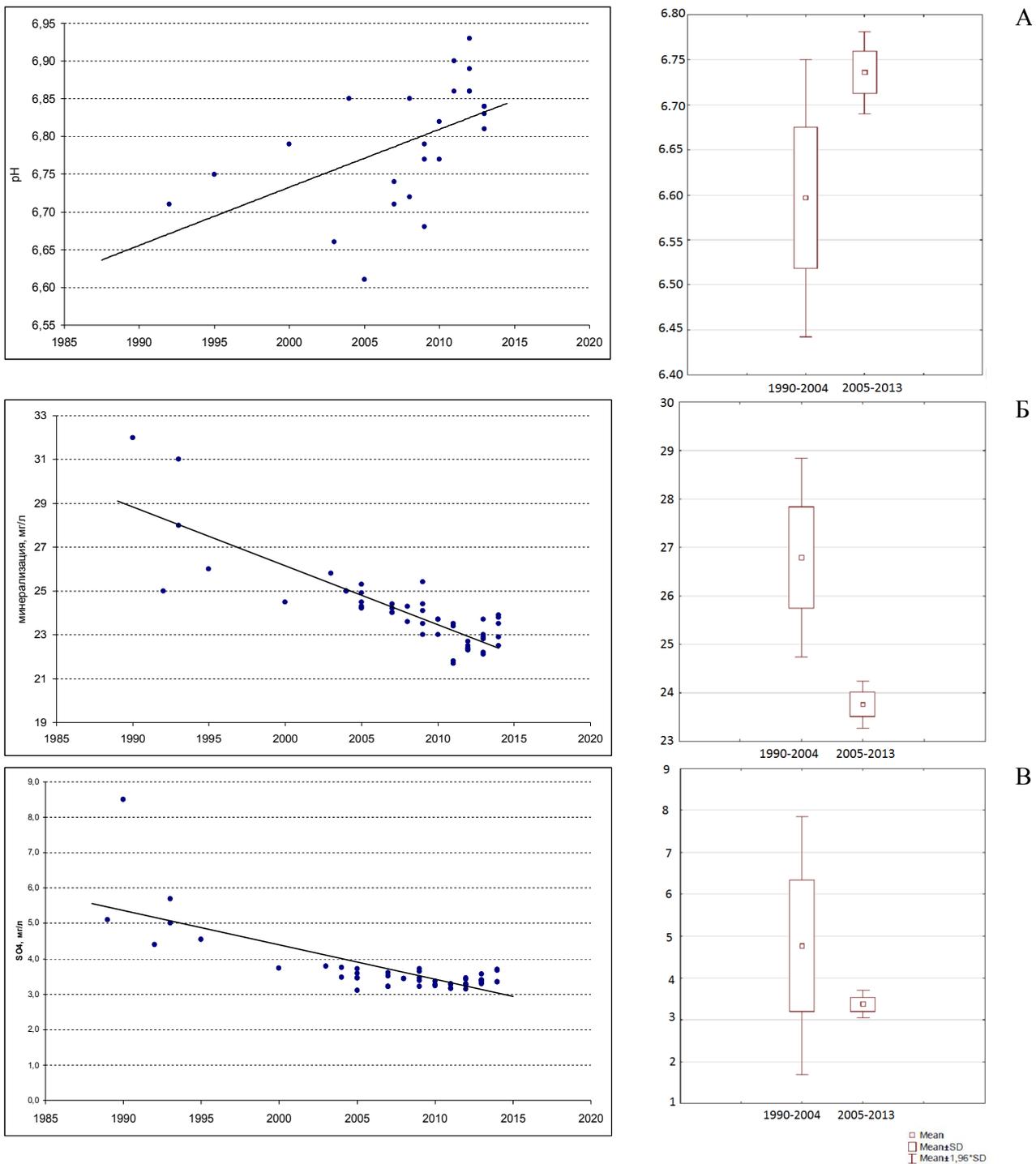


Рис. 6. Динамика pH (А), минерализации (Б), сульфат-иона $[SO_4^{2-}]$ (В) вод оз. Шуонияур за период 1992–2013 гг.

Водосборная территория оз. Шуониявр имеет значительный показатель кислотонейтрализующей способности почв ($ANC_{\text{почв}}$), и даже незначительное снижение аэротехногенной нагрузки или даже стабилизация объемов эмиссии обуславливает выраженное повышение $ANC_{\text{вод}}$.

Отношение концентрации нитрат-ионов (мкг-экв/л) в воде к концентрации сульфат-ионов меньше 1 ($K_{N/S} = 0.01-0.40$), что подтверждает преобладающее влияние выпадений сульфат-ионов на процесс закисления озера. При этом отмечается достоверный рост общего содержания азота (рис. 7) в воде озера с 2000 г. ($R_{кр}^2 = 0.399$; $p = 0.05$), что может быть связано как с увеличением атмосферных поступлений NO_2 [8], так и с увеличением первичной продуктивности водоема. В целом содержание соединений азота и фосфора в воде озера довольно низкое: среднее общее содержание фосфора – 4.43 ± 1.78 мкгP/л, азота – 148 ± 77 мкгN/л, что соответствует показателям для олиготрофных водоемов. Учитывая сложность биогеохимических циклов азота в экосистемах [15, 16] и низкие содержания в воде озера NO_3^- (11 ± 17 мкгN/л), NH_4^+ (7 ± 7 мкгN/л), количественная оценка вклада атмосферных выпадений NO_2 в изменение буферности воды пока не представляется возможной.

Хотя оз. Шуонияур по содержанию соединений P и N в воде можно рассматривать как олиготрофный водоем [13], достоверно ($R_{кр}^2 = 0.468$; $p = 0.01$) установленный рост (рис. 8) содержания органических веществ в воде за период наблюдения, положительная корреляция содержания органического углерода со $Alk_{вод}$ и содержанием гидрокарбонат-иона ($p < 0.05$), а также обратная достоверная корреляция содержания органического углерода и SO_4^{2-} ($p < 0.05$) свидетельствуют об увеличении первичной продуктивности озера. Средние значения за 2005–2013 гг. были выше на 0.63 мгC/л ($t = 3.67$) аналогичных показателей за 1990–2004 гг. Синтез первичного органического вещества и последующее его разложение в озере в осенний период обеспечивает регенерацию C, N, P, с чем связан достоверный рост содержания PO_4^{3-} в осенний период. При этом средние значения за 2005–2013 гг. были выше на 1.33 мг/л ($t = 3.34$) аналогичных показателей 1990–2004 гг. (рис. 8).

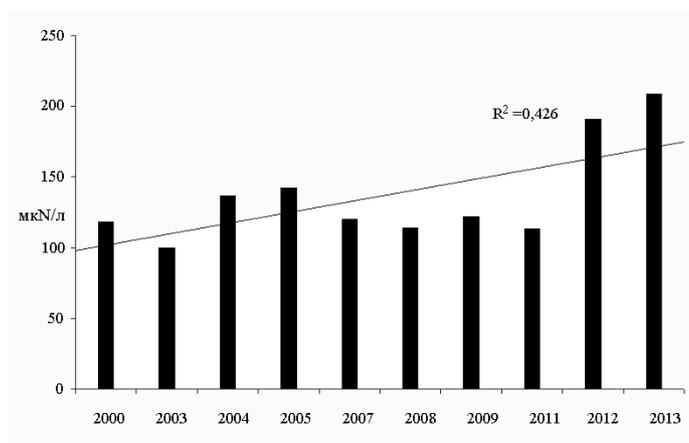


Рис. 7. Динамика содержания Нобщ в водах оз. Шуонияур в период 2000–2013 гг. (поверхностный горизонт, осень)

В начале 1990-х гг. оз. Шуонияур находилось на первой стадии закисления ($Alk < 0.1$ мг-экв/л). Высокая ANC почв водосбора сдерживала длительное (более чем 60 лет) воздействие кислых атмосферных осадков на водоем, и значения pH озера оставались околонеutralными. Известно, что длительный период устойчивости водоемов к закислению связан с высоким природным геохимическим буферированием [17]. Следует учитывать, что помимо кислотообразующих агентов, атмосферные выбросы плавильных цехов комбината «Печенганикель» содержат значительное количество зольных частиц, содержащих щелочные и щелочноземельные элементы, в том числе Ca и Mg, осаждающиеся в радиусе 40 км от источника

эмиссии. В 1990–2013 гг. в атмосферных осадках соотношение этих элементов к сульфатам (KCa,Mg/S) в различные периоды составляло 1–3, что свидетельствует о значительной забуференности атмосферных осадков в зоне расположения озера. Снижение кислотной нагрузки (LAc) привело к стабилизации ситуации и повышению $ANC_{\text{вод}}$ с 47 до 107 мкг-экв/л. Критическая кислотная нагрузка (CLAC) оз. Шуониявр в 2013 г. равнялась 114 мкг-экв/м²·год. Изменения CLAC озера за 1992–2013 гг. представлены на рис. 9. Отмечается рост этого показателя в 1994–2013 гг. Высокая $ANC_{\text{почв}}$ водосбора и значительное содержание щелочноземельных элементов в атмосферных выпадениях эффективно нейтрализуют существующий уровень LAc и сдерживают процесс закисления водоема.

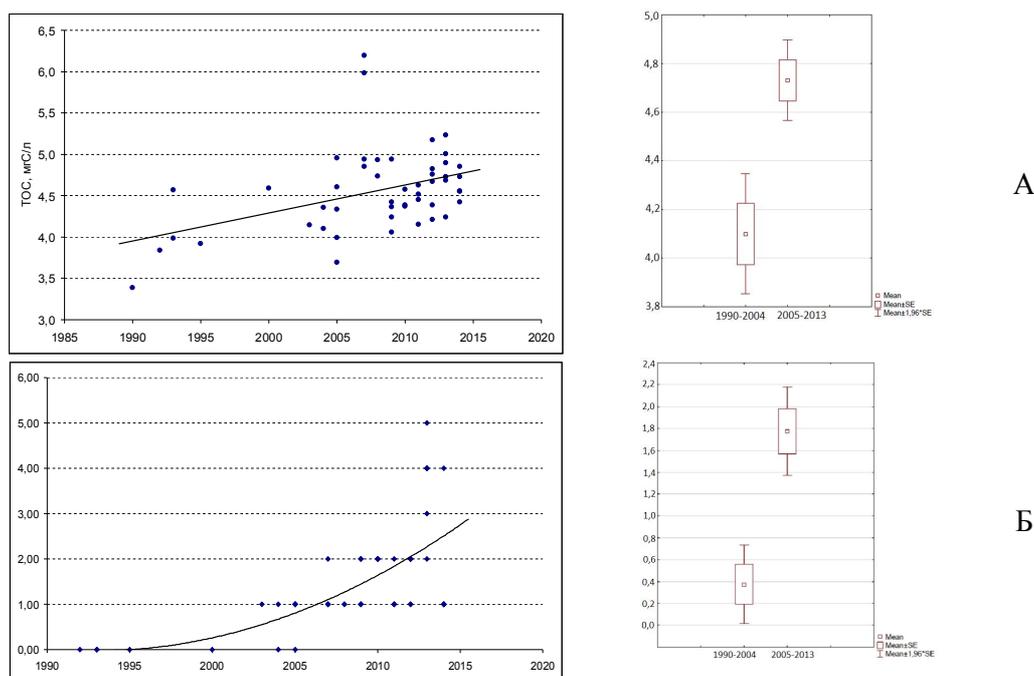


Рис. 8. Изменения содержания общего растворенного углерода (ТОС) (А), фосфат-иона (PO_4^{3-}) (Б) в водах оз. Шуониявр в период 1992–2013 гг. (поверхностный горизонт, осень)

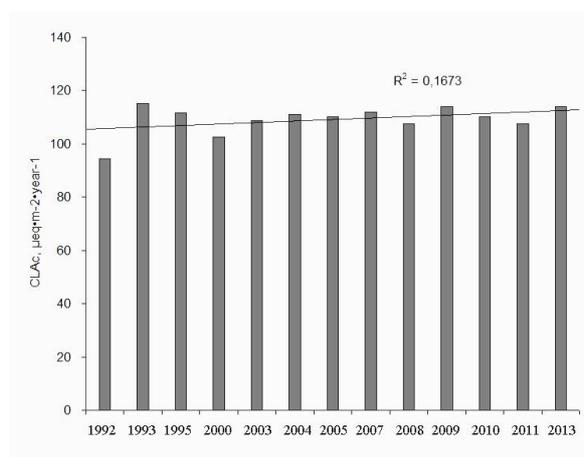


Рис. 9. Изменения показателей критической кислотной нагрузки (CLAC) оз. Шуониявр в период 1992–2013 гг.

Заключение

По итогам четвертьвекового мониторинга субарктического низкоминерализованного оз. Шуонияур выявлено достоверное увеличение щелочности и кислотонейтрализующей способности воды озера, вызванное уменьшением эмиссионных потоков диоксида серы и, следовательно, нагрузки кислотообразующих агентов, а также снижение диапазона сезонных колебаний значений рН, щелочности и кислотонейтрализующей способности. В ионном балансе воды озера зафиксировано снижение доли Na^+ , Mg^{2+} и SO_4^{2-} (как результат уменьшения выбросов пыли и SO_2) и увеличение доли HCO_3^- и Ca^{2+} . Снижение выбросов кислотных осадков отмечается с 1992 г., но только с 2004 г. зафиксирована некоторая стабилизация буферной системы вод озера, что может говорить о значительной инертности буферной емкости системы водосбор – озеро. Отмечена тенденция роста первичной продуктивности озера, что связано с увеличением содержания соединений биогенных элементов (азота и фосфора) в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muniz L.P.* Effects of acidification on Scandinavian freshwater fish fauna // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1984. 305. P. 517–528.
2. *Hestagen T., Langeland A., Berger H.M.* Effect of acidification due to emissions from the Kola Peninsula on fish populations in lakes near the Russian border in northern Norway // *Water, Air and Soil Pollution*. 1998. Vol. 102. P. 17–36.
3. State of fish populations in small forest lakes in the Norwegian, Finnish and Russian area / *N.A. Kashulin* [et al.] // *In State of the Environment in the Norwegian, Finnish and Russian Border Area. The Finnish Environment*. 2007. 6. 47 p.
4. *Lappalainen A., Tamm J., Kashulin N.A.* The effect airborne emission from the Pechenganikel smelters on water quality and littoral fish communities of small watercourses in joint Finnish, Norwegian and Russian border area // *State of the Environment in the Norwegian, Finnish and Russian Border Area. The Finnish Environment*. 2007. 6. 47 p.
5. A refinement of emission data Kola Peninsula based on inverse dispersion modeling / *M. Prank* [et al.] // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. Vol. 10. P. 849–865.
6. Экологический каталог озер Мурманской области. Северо-западная часть Мурманской области и приграничной территории сопредельных стран: в 2 ч. / *Н.А. Кашулин* [и др.]. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. Ч. 1. 226 с.
7. *Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Koroleva I.M.* Catalogue of lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area // *Finland, Kuopio: Koriyva Oy*. 2008. 141 p.
8. Обновление перечня экологических «горячих точек» в российской части Баренцева региона: Предложения по экологически значимым инвестиционным проектам / Секретариат АМАП. Осло, 2003. 111 с.
9. *Ревич Б.А.* Горячие точки химического загрязнения окружающей среды и здоровья населения России / под ред. В.М. Захарова; Общественная палата РФ. М.: Акрополь, 2007. 192 с.
10. Мониторинг окружающей среды в зоне влияния ОАО «Кольская ГМК» и рекультивация нарушенных земель, 2010. URL: <http://www.kolagmk.ru/ecology/monitoring>
11. Контроль качества воды: справ. издание. М.: Стандартинформ, 2010. 944 с.
12. *Фомин Г.С.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 3-е изд. М.: Протектор, 2000. 848 с.
13. *Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы / Т.В. Гусева* [и др.]. М.: Эколайн, 2000. 87 с.
14. *ICP Waters Programmer Manual* 2010. ICPWaters Report 105/2010. Oslo: NIVA, November 2010. 91 p.
15. *Никаноров А.М.* Гидрохимия: учебник. 2-е изд. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.
16. *Башкин В.Н., Касимов Н.С.* Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 648 с.
17. *Lam D.C.L., Wong I., Swayne D.A., Storey J.A.* Knowledge-based approach to regional acidification modelling // *Environmental Monitoring and Assessment*. 1992. Vol. 23. P. 83–97.

Сведения об авторах

Кашулина Татьяна Григорьевна – к.т.н., доцент, зав. сектором физико-химических методов анализа Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН;

e-mail: tkash@inep.ksc.ru

Кашулин Николай Александрович – д.б.н., профессор, зав. лабораторией водных экосистем, зам. директора по научной работе Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН;

e-mail: nikolay@inep.ksc.ru

Даувальтер Владимир Андреевич – д.г.н., профессор, главный научный сотрудник Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН;

e-mail: vladimir@inep.ksc.ru