

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ОЗЕР АРКТИЧЕСКИХ РЕГИОНОВ

© 2020 г. Т. И. Моисеенко^а, *, М. И. Дину^а, Н. А. Гашкина^а, Т. А. Кремлева^б, В. Ю. Хорошавин^б

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, 119991 Москва, Россия

^бТюменский Государственный Университет,
ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 13.06.2019 г.

Принята к публикации 14.06.2019 г.

Впервые представлены данные по качеству вод и содержаниям большой группы элементов в малых озерах трех регионов арктического бассейна – Европейской России (Кольского региона), Западной (Ямало-Ненецкого округа) и Восточной Сибири (Норильского района). Общей чертой качества вод исследованных регионов является их низкая минерализация и олиготрофный характер. Показано, что под влиянием воздушного загрязнения в водах озер формируются повышенные концентрации многих элементов. Воды Норильского и Кольского регионов обогащаются Ni, Cd, As, Sb и Se в результате распространения дымовых выбросов от медно-никелевых плавильных заводов на дальние расстояния. Нефтегазовая индустрия приводит к повышенным концентрациям в воде V, Pb и Mo. Для оценки степени антропогенного влияния на воды суши арктических регионов рассчитаны и представлены факторы обогащения вод элементами (Enrichment Factors, EF). Высокие значения EF для большей части проанализированных элементов объясняются не только антропогенным рассеиванием элементов, но также изменением условий миграции элементов и геохимическими особенностями рудопроявления. По результатам расчетов доказано влияние антропогенного рассеивания на обогащение вод арктических регионов большой группой элементов, включая токсичные из них.

Ключевые слова: металлы и металлоиды, воды суши, арктические регионы, фактор обогащения

DOI: 10.31857/S0016752520060084

ВВЕДЕНИЕ

В течение предшествующего столетия резко увеличилось антропогенное поступление элементов в окружающую среду, которое связано со все возрастающими объемами добычи металлов и их рассеиванием в окружающей среде (Nriagu, 1996; Расуна, Расуна, 2011; Vjerregaard, Andersen, 2014; Моисеенко 2017). В последние десятилетия в развитых странах Европы и Северной Америке выбросы металлов снижаются, однако в Азии и развивающихся странах южной Америки объемы антропогенных поступлений элементов в окружающую среду возрастают (Расуна, Расуна, 2011). Многие отдаленные от промышленных центров районы накапливают в окружающей среде металлы и металлоиды. В снежном покрове Гренландии и высокой Арктике обнаружены повышенные концентрации таких опасных элементов как Hg, Cd и Pb. Угроза нарастания содержаний металлов, связана с тем, что, попадая в окружающую среду, они включаются в биогеохимические циклы и накапливаются в живых организмах, включая человека,

оказывая токсическое действие на них (Vjerregaard, Andersen, 2014; Moiseenko et al., 2018a).

В процессе техногенного перераспределения элементов обогащается не только литосфера, но и гидросфера. Водные системы представляют собой коллекторы загрязнений, поступающих в окружающую среду, отражают изменения геохимических циклов элементов, происходящие на водосборе и самом водоеме под влиянием человеческой деятельности. Арктические регионы являются особо уязвимыми к повышению содержания металлов в окружающей среде в силу низкого уровня масс- и энергообменов в холодных широтах, быстрому продвижению экотоксикантов в коротких пищевых цепях и высокой чувствительности обитающих здесь организмов к неблагоприятным воздействиям. Малые озера преобладающего атмосферного питания, расположенные вдали от непосредственных источников загрязнения, являются аккумуляторами рассеянных элементов в окружающей среде и индикаторами воздушного распространения металлов (Sk-

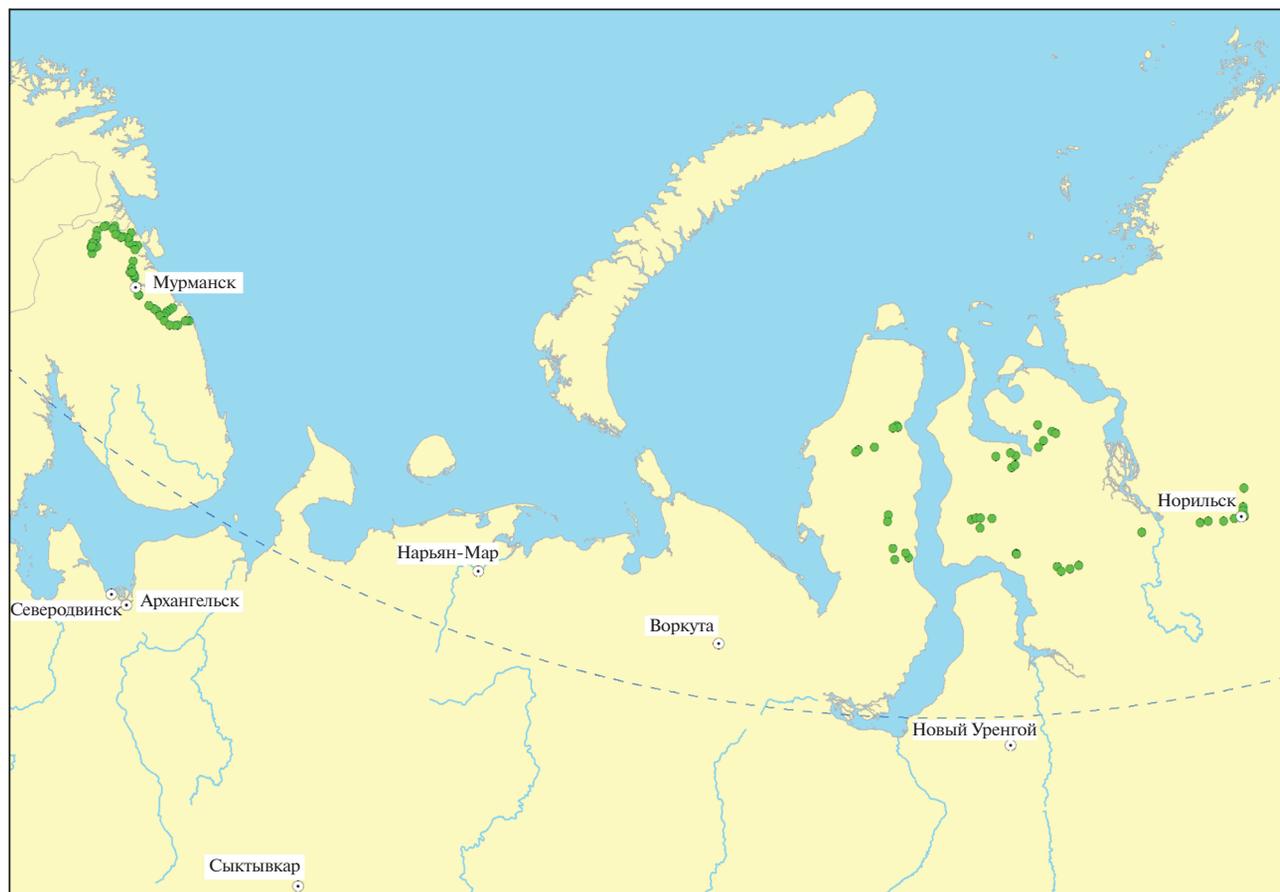


Рис. 1. Картограмма точек отбора проб воды в озерах некоторых районов Арктического зоны. Пунктирная линия – Полярный круг.

jelkvale et al., 2001; Moiseenko et al., 2013). Их содержание в воде озер является результирующим процессов естественного выветривания и воздушного загрязнения. В современный период также изменяются условия миграции и биогеохимические круговороты элементов в озерах, обусловленные такими явлениями, как антропогенное закисление или эвтрофирование.

Целью настоящей работы было определить особенности распространения металлов и металлоидов в водах суши арктического бассейна трех крупных арктических регионов и дать оценку антропогенного нарастания уровней содержания элементов в водах суши с использованием фактора обогащения вод металлами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Характеристика объектов и антропогенной нагрузки

В основу работы легло обобщение результатов оригинальных исследований химического состава малых озер тундры и лесотундры на Европейской России (ЕР, Кольский регион – 35 озер), За-

падной Сибири (ЗС, Ямало-Ненецкий регион – 52 озера) и Восточной Сибири (ВС, Норильский регион – всего 12 озер вблизи индустриального центра). Схема точек представлена на рис. 1. Принципы изучения озер и методы отбора проб детально изложены в работах (Moiseenko et al., 2013; Moiseenko et al., 2018b).

Тундровая и лесотундровая зона ЕР представлена кристаллическим архейско-нижнепротерозойским фундаментом, который выходит на поверхность образуя Балтийский щит. В тундровой зоне ЗС повсеместно распространены четвертичные рыхлые осадочные горные породы морского и ледникового происхождения. Эти породы мерзлые, мономинеральные с большой долей силикатов и кварцевых песков. Геологическое строение Норильского района чрезвычайно мозаично. В западной части района (междуречье р. Енисея и р. Дудинки) поверх мезозойско-кайнозойских пород сформирован тонкий чехол многолетнемерзлых четвертичных отложений ледникового и озерноледникового генезиса. Восточная часть исследуемой территории (предгорья плато Путорана) сложены выходами вулканических пород.

Антропогенная нагрузка на исследованные арктические регионы имеет свою специфику. Территории арктических регионов ЕР характеризуется концентрацией промышленности и более высокой плотностью населения. Здесь сосредоточены медно-никелевые плавильные производства Кольской горно-металлургической компании концерна “Норникель”, апатитонелефиновые горно-обогатительные производства и другие. С дымовыми выбросами распространяются такие элементы, как Ni, Cu, Cd, редкоземельные и другие элементы. В последние десятилетия наметилась тенденция снижения выбросов металлов в атмосферу. Следует отметить, что выбросы в атмосферу сопровождаются выбросами кислотообразующих веществ (диоксида серы), которые, преобразуясь в атмосфере, выпадают в виде кислотных дождей и способствуют более активной миграции ряда элементов.

В западном секторе ВС источником антропогенного поступления металлов в окружающую среду является Норильский горно-металлургический комбинат (концерна “Норникель”). Влияние комбината связано с добычей и плавлением медно-никелевых руд, что приводит к рассеиванию большой группы элементов, в первую очередь Ni, Cu. От данного предприятия также распространяются выбросы диоксида серы, которые могут формировать кислотные выпадения. Группа обследованных озер находилась вблизи комбината и более отдаленный районы не представлялось возможным обследовать. Климатические особенности обуславливают распространение выбросов Норильско-Талнахского промышленного узла на расстояния 500–600 км на запад, до Гыданского п-ова.

Нефте- и газодобыча в Ямало-Ненецком округе является источником изменения геохимических циклов элементов. В добываемой в ЗС нефти встречаются следовые количества таких металлов как V, Ni, Fe, Al, Cu, Sr, Mn, Co, Mo, Cr, As, Mo и другие. Эти элементы входят в состав органических и неорганических соединений нефти. Их общее содержание не превышает 0.02–0.03% от массы нефти. Учитывая объемы добычи и поступления нефти в свежем виде и в виде продуктов горения попутного нефтяного газа, мазута и автомобильных топлив, масса поступления микроэлементов в окружающую среду достаточно высока. В районе эксплуатируемых нефтяных месторождений и крупных населенных пунктов увеличивается содержание тяжелых металлов в снеге. На территории северной тайги на протяжении последних 10 лет в снеге отмечается постоянный рост концентрации железа, марганца, свинца (Кирюхин и др., 2013). Это демонстрирует, что нефтегазодобыча, как напрямую, так и косвенно через атмосферные выбросы, приводит к рассеиванию

металлов и металлоидов, обогащению металлами почв и вод.

Методы отбора проб и анализа

В исследования включались озера, отдаленные от каких-либо прямых источников загрязнения, площадью 0.4–20 км². В сжатые временные сроки (сентябрь) проводился отбор проб воды из озера на химический анализ в период позднеосеннего охлаждения вод, когда при температуре 4°C в водоеме происходит выравнивание показателей химического состава по глубине.

Отбор проб воды производился в полиэтиленовые бутылки для общего анализа и в отдельные емкости для определения микроэлементов, материал бутылей не имеет сорбирующих свойств. Проб воды в охлажденном виде (~+4°C) в сжатые сроки транспортировали в лабораторию, пробы для анализа микроэлементов подкислялись HNO₃ конц. (Fluka).

Концентрации элементов B, Li, Be, Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th and U в водных пробах проводили методом ICP-MS (X-7 ICP-MS Thermo Electron). При интерпретации данных в рассмотрение не включались элементы, большая часть значений которых была ниже порога аналитических измерений. Для понимания влияния факторов окружающей среды на распределение элементов были определены значения pH, электропроводности, основных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺), Si, щелочности (Alk), SO₄²⁻, Cl⁻, цветности (Цв), содержание органического вещества (TOC), общего азота (TN) и его форм (NO₃⁻ и NH₄⁺), общего фосфора TP и PO₄³⁻ согласно рекомендациям (Eaton et al., 1992). Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод проводилась при постоянном жестком внутрилабораторном контроле с использованием единой системы стандартных растворов.

Статистический анализ

Полученные данные были обработаны статистически с использованием программного обеспечения Statistica Advanced 12. При характеристике региональных особенностей содержаний элементов использовали медианные значения и пределы их варьирования, что принято в гидрохимических исследованиях.

Для оценки влияния основных показателей водной среды на распределение элементов был применен анализ Многофакторного шкалирова-

Таблица 1. Медиана и вариабельность общих химических параметров (min–max) в воде озер арктических регионов: Европейской части России (ЕР, Кольский регион), Западной Сибири (ЗС, Ямало-Ненецкий регион) и Восточной Сибири (ВС, Норильский регион)

Параметр	Тундра/Лесотундра регионов		
	Кольского, <i>n</i> = 35	Ямало-Ненецкого, ЗС, <i>n</i> = 52	Норильского, <i>n</i> = 12
pH	6.53 (6.15–6.86)	6.34 (4.81–7.39)	8.0 (6.7–8.7)
Cond., мкСм/см	34.9 (26.0–55.4)	27.7 (9.1–166)	190 (50–390)
Ca, мг/л	1.08 (0.44–2.11)	2.95 (0.72–7.78)	19.8 (4.7–58.5)
Mg, мг/л	0.79 (0.50–1.39)	1.17 (0.24–5.86)	7.11 (1.77–23.40)
Na, мг/л	4.33 (2.88–6.59)	1.99 (0.60–18.80)	2.9 (0.7–9.1)
K, мг/л	0.35 (0.12–0.67)	1.08 (0.20–4.04)	0.40 (0.04–4.72)
Щелочность, мкэкв/л	53.1 (25–99)	232 (70–620)	616 (150–2273)
A ⁻ , мкэкв/л	31.6 (6.7–86.3)	16.00 (0.14–67.70)	28.5 (5.4–87.9)
Color, °	43 (4–266)	19.6 (1.3–160)	11 (2–30)
P _{общий} , мкг/л	6.3 (1.0–45)	45 (4–189)	68.5 (52–571)
N _{общий} , мкг/л	152 (48–386)	610 (110–2340)	20 (14–101)
S _{общая} , мг/л	1.20 (0.26–2.10)	0.21 (0.07–2.08)	6.8 (1.3–88)

ния – Redundancy analyses-RDA (Filzmoser et al., 2010). Были выбраны следующие независимые переменные Color, Cond., pH, PO₄, SO₄, зависимые переменные представлены щелочными, щелочно-земельными элементами, переходными металлами, представителями лантаноидов, актиноидов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика химического состава вод

Водосборы озер Кольского региона сложены наиболее стойкими к выщелачиванию магматическими и кристаллическими породами. В табл. 1 представлен химический состав озер тундрой и лесотундровой зон региона, которые приурочены к побережью Баренцева моря. Воды этих озер характеризуются низкой минерализацией и олиготрофным характером, которые обусловлены преимущественным атмосферным их питанием, развитием здесь устойчивых к химическому выветриванию геологические формаций, тонким почвенным покровом (преимущественно тундровыми глеевыми и тундровыми подбурами) и слабо развитой растительностью. По химическому составу воды хлоридно-натриевые (94% озер этих зон), что связано с преимущественным атмосферным питанием и влиянием морских аэрозолей со стороны Баренцева моря. Содержание солей морского происхождения снижается по направлению к лесотундровой зоне. Следует отметить наличие сульфатно-натриевых озер (3%), в водах которых сульфаты имеют преимущественно техногенную природу.

Несмотря на то, что в рассмотрение включались озера, отдаленные от медно-никелевых пла-

вилен, которые функционируют на Кольском п-ове и выбрасывают большие объемы диоксида серы в атмосферу, появление данного типа озер объясняется общерегиональным повышенным уровнем выпадения техногенных сульфатов на водосборы. В тундровых озерах Кольского п-ова встречаются антропогенно закисленные озера, характеризующиеся высокой прозрачностью, большими содержаниями техногенных сульфатов и низкими pH вод (<5). Исходя из содержания органического вещества и биогенных элементов, можно сделать заключение о низком трофическом статусе озер – распространены ультраолиготрофные озера. В некоторых лесотундровых заболоченных ландшафтах отмечаются озера с очень высокой цветностью вод (до 260° Pt). Для таких озер характерно низкие значения pH вследствие высоких концентраций гумусовых кислот.

В северных районах ЗС на водосборах озер преобладают осадочные породы, которые находятся в мерзлом состоянии и процессы химического и физического выветривания элементов замедлены (Хренов, 2011). Озера тундровой и лесотундровой зон ЗС, как и в ЕР, характеризуются невысокой степенью минерализации вод (табл. 1) малым содержанием растворенного органического вещества и других биогенных элементов – фосфора и, особенно, азота. Основной источник питания тундровых озер – атмосферные осадки и пресная вода, образующаяся при сезонном оттаивании многолетнемерзлых пород. Высокую вариабельность показателя электропроводности можно объяснить разницей в минерализации вод озер, расположенных в зонах распространения морских глинистых отложений и гляциальных

песков-супесей, а также влиянием переноса аэрозолей Карского моря.

Показатель электропроводности выше 100 мкСм/см имеют всего три озера из 52 обследованных в Субарктической зоне этого региона. Это глубокие озера большей площади, расположенные в центральной части полуострова Ямал, в зоне распространения морских глин и суглинков. Показатель рН составляет в среднем 6.37 с динамикой предельных величин от 5.30 до 7.71, тесно связан с заболоченностью водосборов и расположением по отношению к морскому побережью. В лесотундре кислотность увеличивается до показателя 5.09 в связи с усилением процессов кислотного гидролиза растительных древесных остатков, появление которых характерно для данной зоны.

Среди ионов минерализации в водах озер тундры и лесотундры ЗС преобладает HCO_3^- (медианное значение 14.9 мг/л), Na^+ и Ca^{2+} содержатся примерно в равных, очень низких количествах — 2.00 и 3.00 мг/л, соответственно. Отметим, что общее содержание основных ионов с продвижением к лесотундровой зоне уменьшается, происходит опреснение вод по причине расширения в лесотундре площадей пресных аллювиальных и озерно-аллювиальных, водно-глициальных отложений, уменьшается до минимума влияние на геохимию поверхностных вод морских аэрозолей.

Трофность озер тундры и лесотундры ЗС в целом низка, но превышает таковые показатели ЕР. Низкие содержания биогенных веществ можно объяснить замедленным биологическим круговоротом в пределах криолитозоны, малой фитомассой, представленной в основном мохово-лишайниковой растительностью, и невысокой микробиологической активностью почв.

Важный фактор различия в гидрохимическом составе озер ВС — горные породы и почвы водосборов Норильского региона. Литогенная основа в зоне влияния комбината резко меняется при движении с запада на восток. Правый берег р. Енисей в низовьях р. Дудинки сложен рыхлыми мерзлыми галечниково-супесчано-суглинистыми кварцево-полевошпатовыми породами озерно-болотного и ледникового генезиса. Кварц-полевошпатовые пески занимают 20–30% массы пород. Пылеватые частицы имеют долю 25–40% и представлены гидроокислами и другими минералами железа. На осадочных породах формируются тундровые глеевые и торфяные болотные почвы. Окрестности г. Норильска и пос. Талнах сложены крупнообломочным скальным материалом основного состава (базальты), с формирующимися на них мерзлотно-таежными и горно-тундровыми почвами (Ананьева и др., 2016).

Озера Норильского региона по химическому составу вод значительно отличаются от озер Кольского и Ямало-Ненецкого региона, прежде всего более высокой минерализацией и значениями рН. Отчасти это связано с небольшим количеством обследованных озер, расположенных непосредственно в окрестностях промышленных центров Норильского комбината. Минерализация вод содержания фосфора значительно превышает таковые в озерах других территорий — более чем в 10 раз: по минерализации медианное значение 190 мкСм/см, величины рН характеризуют озера как преимущественно щелочные — медианное значение 8.0 и может достигать 8.7 мкСм/см, цветность низкая и в большей степени связана с присутствием соединений железа. Влияние сульфатов максимальное и достигает 20 мг/л для озер вблизи источника загрязнения. Более высокие показатели минерализации и содержания фосфора в водах озер этого региона можно объяснить небольшой выборкой обследованных озер вокруг комбината с более высокой урбанизацией.

Подводя итог изложенному очевидно, что несмотря на общую принадлежность озер к тундровой и лесотундровой арктическим зонам, озера имеют наряду с общими характеристиками свою специфику, которая обусловлена геологической структурой и антропогенным влиянием.

Особенности распространения микроэлементов

Содержание микроэлементов в водах суши арктических зон представлено в табл. 2. Несмотря на значительную вариабельность концентраций большинства редких элементов для всех исследованных арктических регионов, проявляются специфические особенности распространения микрокомпонентов.

Содержания Ni и Cu характеризуются высокими вариациями в каждом исследованном регионе. При этом Ni больше в водах озер вокруг Норильского комбината, а также в водах Кольского региона, что закономерно и связано с влиянием плавильных производств, расположенных за полярным кругом (производства концерна “Норникель”). Для вод севера Западной Сибири характерно повышенное содержание в Cu. Данный факт отмечается многими исследователями состава поверхностных вод Западной Сибири (Бабушкин и др., 2007). Наиболее вероятным объяснением является высокое сродство этого металла к органическим лигандам гумусовой природы, которое обусловлено высокими содержаниями растворенного органического углерода и функциональными особенностями органических соединений в этой зоне.

Таблица 2. Медиана и вариабельность общих химических параметров (min-max) в воде озер арктических регионов: Европейской части России (ЕР, Кольский регион), Западной Сибири (ЗС, Ямало-Ненецкий регион) и Восточной Сибири (ВС, Норильский регион)

Элемент	Тундра/лесотундра регионов		
	Кольский, ЕР <i>n</i> = 133	Ямало-Ненецкий, ЗС, <i>n</i> = 52	Норильский, ВС <i>n</i> = 12
	мкг/л		
Al	54.0 (13.7–180)	19.9 (10–310)	14.4 (<3.5–79.9)
Fe	50.0 (4.3–600)	57 (10–1474)	65.5 (<4–227)
Ti	1.79 (0.48–8.27)	<0.6(<0.6–4.8)	0.8 (<0.3–2.2)
Mn	1.6 (0.2–18.0)	6.7 (1.1–26.1)	10.8 (<3.11–37.4)
Sr	11 (4–23)	4.70 (0.70–34.8)	65.4 (13.3–115)
Zr	0.05 (<0.02–0.15)	0.03 (<0.01–0.42)	0.1 (<0.02–0.12)
Rb	0.63 (0.34–1.73)	0.37 (0.16–0.947)	0.5 (0.04–5.63)
V	0.35 (<0.02–0.76)	0.11 (<0.04–1.0)	0.4 (0.15–0.82)
Zn	0.9 (0.2–4.7)	4.33 (1.94–20.0)	4.3 (<0.30–10)
Cr	0.2 (<0.1–0.5)	0.4 (<0.4–0.5)	0.2 (<0.05–0.22)
Ce	0.29 (0.12–1.13)	0.07 (0.02–0.56)	<0.01 (<0.01–0.09)
Ni	0.9 (<0.2–5.5)	0.93 (<0.2–2.78)	4.3 (0.73–15.1)
Cu	0.7 (0.2–2.9)	2.58 (1.23–9.02)	6.3 (2.5–20.5)
Nd	0.10 (0.04–0.21)	0.04 (0.01–0.35)	<0.009 (<0.009–0.05)
Li	0.18 (0.11–0.65)	0.84 (0.32–4.14)	0.4 (0.14–1.64)
La	0.24 (0.07–0.62)	0.04 (0.02–0.17)	<0.007 (<0.007–0.04)
Y	0.07 (0.02–0.10)	0.04 (0.01–0.29)	<0.008 (<0.008–0.013)
Co	<0.2 (<0.2–0.3)	0.06 (<0.04–0.19)	0.1 (0.03–1.02)
Pb	<0.1 (<0.1–0.6)	0.30 (0.11–3.39)	1.4 (<0.38–1.54)
Th	0.01 (0.01–0.03)	0.01 (<0.01–0.05)	<0.008
Sc	0.4 (<0.1–0.8)	<0.04	Не определяли
Pr	0.04 (0.01–0.07)	0.01 (0.004–0.08)	<0.007
Be	<0.01 (<0.01–0.02)	0.01 (<0.01–0.19)	<0.01
Sn	0.09 (0.04–0.32)	<0.01 (<0.01–0.13)	<0.01
U	0.03 (0.01–0.30)	0.04 (0.02–0.06)	<0.01 (<0.01–0.13)
As	0.1 (<0.1–0.3)	0.43 (0.10–1.56)	0.1 (<0.002–0.19)
W	0.02 (<0.02–0.05)	<0.01 (<0.01–0.02)	<0.01 (<0.01–0.04)
Mo	0.14 (0.04–0.32)	0.93 (0.25–6.26)	0.1 (<0.02–0.27)
Sb	0.04 (0.01–0.13)	0.16 (0.12–0.27)	<0.01 (<0.01–0.13)
Ag	0.02 (<0.01–0.06)	0.04 (0.01–26.7)	<0.004
Se	0.3 (0.1–0.7)	<0.2	<0.2
Cd	0.09 (<0.05–0.21)	0.01 (<0.01–0.08)	<0.01 (<0.01–0.04)
Bi	0.01 (<0.01–0.03)	0.45 (0.13–3.86)	<0.01
Re	<0.01 (<0.01–0.08)	<0.01	<0.01 (<0.01–0.04)

Содержания Al высокое в северных водах ЕР, где подстилающие породы сложены гранито-гнейсовыми формациями. Известно, что кислотные осадки, которые здесь зарегистрированы, приводят к более интенсивному выщелачиванию этого элемента из подстилающих пород (Johansson et al., 1995; Rodushkin, 1995). Интересны зако-

номерности распределения Cd: в водах Кольского региона, его концентрации более высокие, что может быть связано с влиянием медно-никелевых плавлен и выщелачиванием этого элемента кислотными осадками. Здесь же более высокие концентрации и других микроэлементов: аналогично Cd проявляется поведение Se и Cs. Следует

отметить в водах Кольского региона более высокие содержания группы лантаноидов и щелочно-земельных элементов, которые содержатся в рудопоявлениях Хибинских и Ловозерских горных массивов.

Самые высокие концентрации Pb выявлены в водах озер вокруг Норильского комбината, что объясняется не столько трансграничным переносом, сколько близостью озер к промышленным центрам. На Кольском Севере эти значения очень низкие, как и в озерах Ямала и Гыдана. Эти районы отдалены от многих магистральных дорог и промышленной деятельности, практически не испытывают нагрузок

Содержания железа (по медианным значениям) достаточно сходны во всех обследованных регионах арктического бассейна, однако его вариабельность в водах ЗС максимальна – от 10 мкг/л до более 1 мг/л. В ЗС более высокие содержания также Cu, V, Sb и As. Отметим в водах северных территорий высокие концентрации Bi, которые в некоторых озерах превышают содержания Pb.

Влияние факторов водной среды на миграционную активность элементов

Элементный состав поверхностных вод суши формируется под влиянием природных условий, влияющих на химический состав вод, в первую очередь геохимических и литологических, а также климатических, морфометрических, гидрологических, биологических. Как отмечалось выше, большой вклад в элементный состав вод оказывает антропогенный фактор.

Результаты корреляционного анализа показали значимые связи между отдельными группами элементов в зависимости от их электронного строения, геохимической распространенности в природе и антропогенных источников поступления, а также связи элементов с отдельными физико-химическими параметрами среды, которые определяют водную миграцию.

Fe и Al хотя и не входят в одну химическую группу (подгруппу) или в общее геохимическое семейство элементов, но обладают сходными физико-химическими особенностями (гидролизуемость, комплексообразование, адсорбционные свойства, осадкообразование и т.д.) и совместно входят в состав многих природных образований. Помимо прочных корреляционных связей друг с другом, элементы проявляют достоверную корреляцию ($r > 0.75$, $p = 0.005$) с такими параметрами водной среды как цветность, сопутствующими элементами (лантаноиды, актиноиды, элементы группы Cr), а также Si (из-за распространения силикатных образований Al и Fe). Zr и Hf являются сопутствующими элементами Fe и Al. Для зоны ЕТР дополнительно прослеживается достоверная связь с Mn ($r > 0.65$, $p = 0.005$), что связано с осо-

бенностями распространения минеральных формаций. Для вод Норильского региона выявлена наибольшая корреляция Fe и Al с элементами групп лантаноиды и актиноиды, благородными металлами.

Ионы Ni, Cu, Co и других переходных металлов имеют достоверные связи друг с другом, а также с элементами Sb, Cd, Zn, Al, которые содержатся в общих с ним рудных месторождениях и обладают сходным поведением в процессах выщелачивания из почв и минеральных образований. Для вышеперечисленных ионов металлов в водах ЗС выявлены связи с содержаниями органических веществ, некоторыми лантаноидами и актиноидами. Для вод ЕР характерны связи данных металлов с анионными компонентами и цветностью. В водах Норильского региона проявляется наибольшая достоверная корреляция металлов с сульфат ионами, а также многими следовыми элементами.

Определение сродства химических компонентов вод к базовым физико-химическим параметрам позволяет предположить возможные механизмы формирования их химической композиции под воздействием природных и антропогенных факторов. RDA анализ продемонстрировал различия в сродстве микроэлементов к основным физико-химическим параметрам вод, которые представлены в табл. 1.

Щелочные и щелочноземельные металлы характеризуются высоким сродством к электропроводности для всех регионов, что является закономерным явлением при формировании состава природных вод за счет химического выветривания.

На содержания ионов Fe и Al в водах ЕР влияет концентрация органического вещества (тесная связь с цветностью). Для вод ЗС определяющими факторами служит сульфаты и электропроводность (Cond.), для вод Восточной Сибири (Норильский регион) слабо проявляется влияние как pH, так и цветности, которая в основном в этом регионе определяется содержаниями соединений Fe. Достаточно высокие концентрации металлов в водах ЗС и ВС формируют повышенный редокс-фон в системе и, следовательно, весомое влияние электропроводности и pH на химическое равновесие всех ионов в природных водах. Если для зоны ЕР ионы Co и Ni, Cu и других переходных металлов обладают сродством к содержанию сульфатов, показателям Cond. и pH (что может быть объяснено техногенным и природным влиянием), то для вод ЗС выявлено сродство только к Cond и pH. Для вод Норильского региона также проявляется сродство переходных металлов к сульфатам и Cond – в особенности это относится к ионам Ni, Cu и сопутствующих (ассоциативных) рассеянных элементов (рис. 2а, б, в).

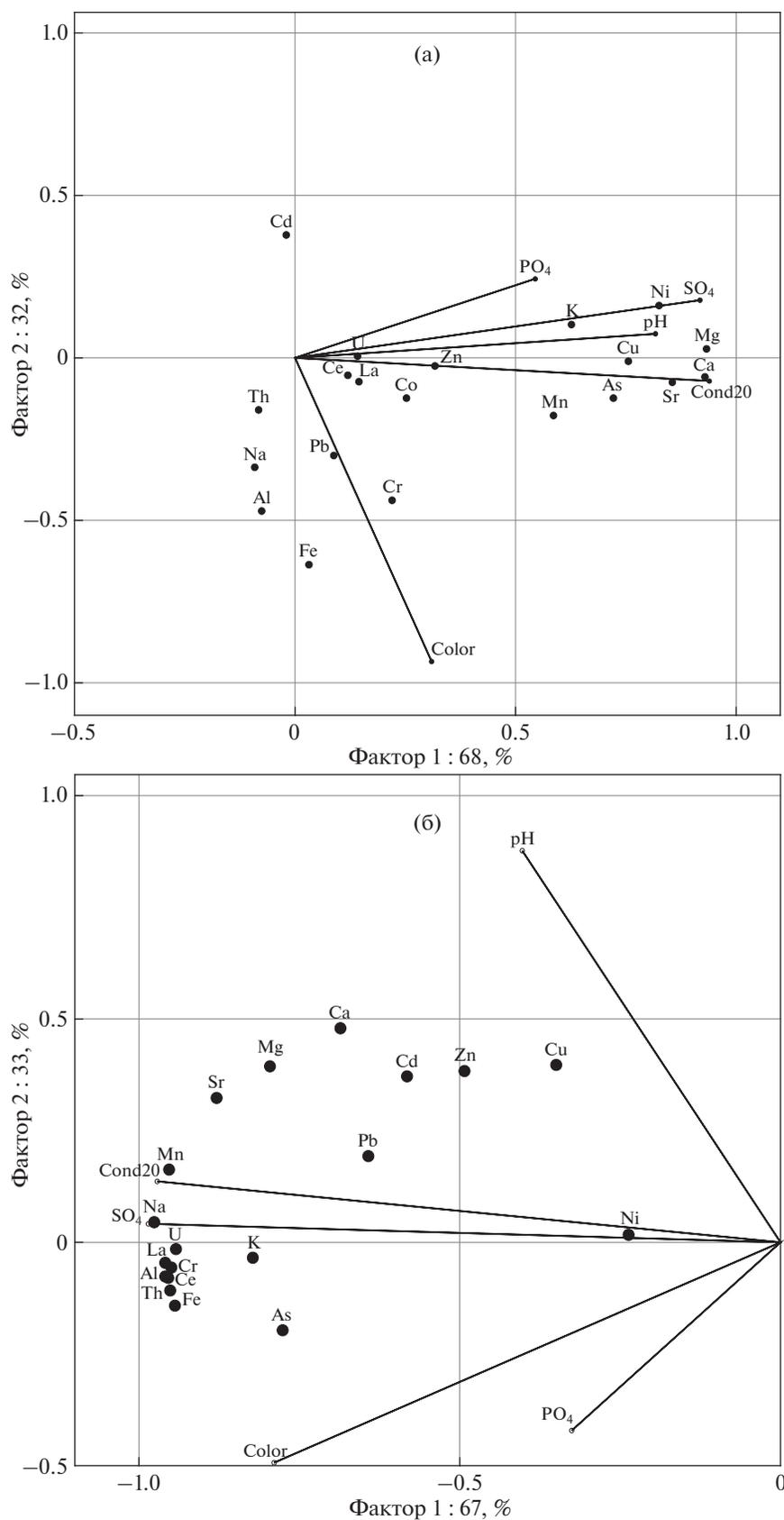


Рис. 2. Результаты многомерного RDA-анализа независимых и зависимых параметров, характеризующих статистические взаимосвязи компонентов химического состава вод озер арктических регионов: (а) ЕР, Кольского; (б) ЗС, Ямало-Ненецкого; (в) ВС, Норильского.

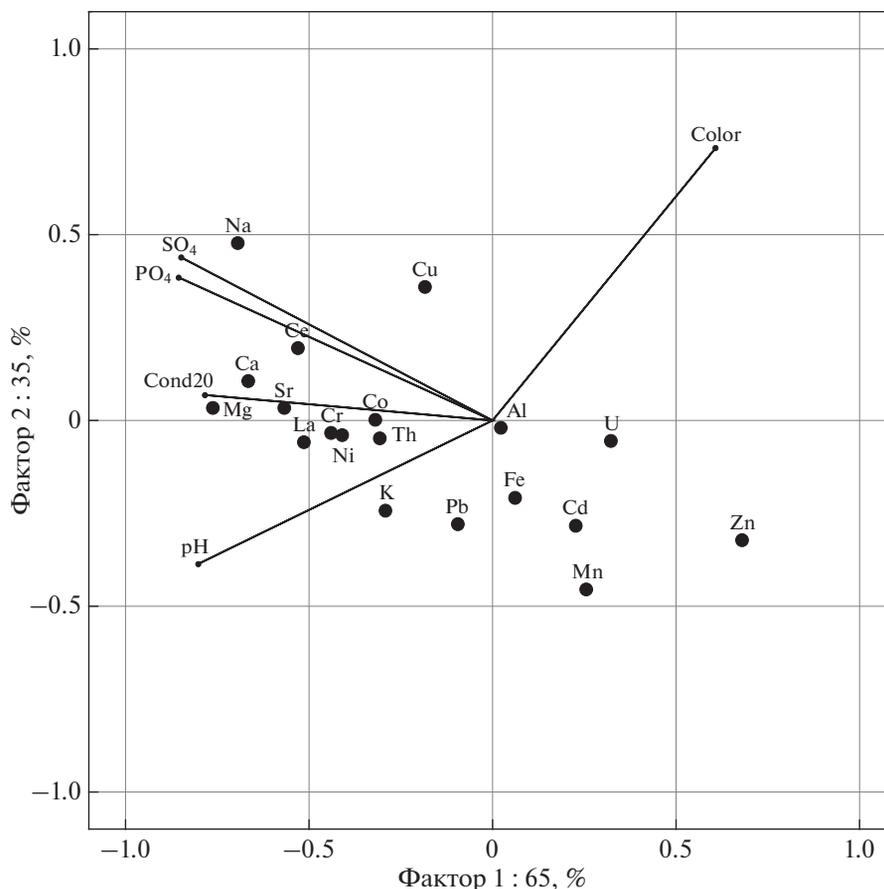


Рис. 2. Окончание

Геохимическое поведение представителей лантаноидов и актиноидов в водах ЗС аналогично поведению Fe и Al. Для вод EP U проявляет заметное сродство к сульфатам, что можно объяснить геохимическими особенностями его распространения. В водах Норильского региона элементы группы лантаноидов и некоторые представители актиноидов обладают сродством к Cond. и сульфатам, что может быть следствием промышленной деятельности и геохимических особенностей залегающих пород.

Оценка антропогенного влияния на содержание микроэлементов в водах суши

Многообразию факторов, которые влияют на миграционную активность элементов, усложняет задачу оценки антропогенного вклада в обогащение вод элементами, включая токсичные. Мы сопоставили приведенные в табл. 2 концентрации элементов с нормативами качества вод (по металлам) — предельно-допустимым концентрациям (ПДК) (Перечень..., 1999) для рыбохозяйственных водоемов. Сравнение показало, что воздушный перенос микроэлементов не приво-

дит к сильному загрязнению вод (согласно данным ПДК), но способствует повышению концентраций многих элементов. В то же время, ориентироваться на данные ПДК для арктических регионов не совсем правомерно, что было детально рассмотрено в предшествующих работах (Моисеенко, 2018). Если оценивать ситуацию с качеством вод по медианным значениям концентраций элементов, то она достаточно благополучна, однако максимальные значения, которые характерны для ряда обследованных озер арктической зоны, являются сигналом для поиска более чувствительных методов.

Перельман (1982) предложил рассматривать коэффициент водной миграции, который характеризует способность элементов к выщелачиванию и миграции в ландшафтах. Этот коэффициент рассчитывается как отношение содержания элемента в минеральном составе (солевой состав) водного объекта (%) к содержанию такового в породах (%), слагающих водосбор.

В работе (Моисеенко, Гашкина, 2007) был рассчитан коэффициент водной миграции элементов ряда озер Европейской территории, включая озера ее северных территорий. Среди элементов,

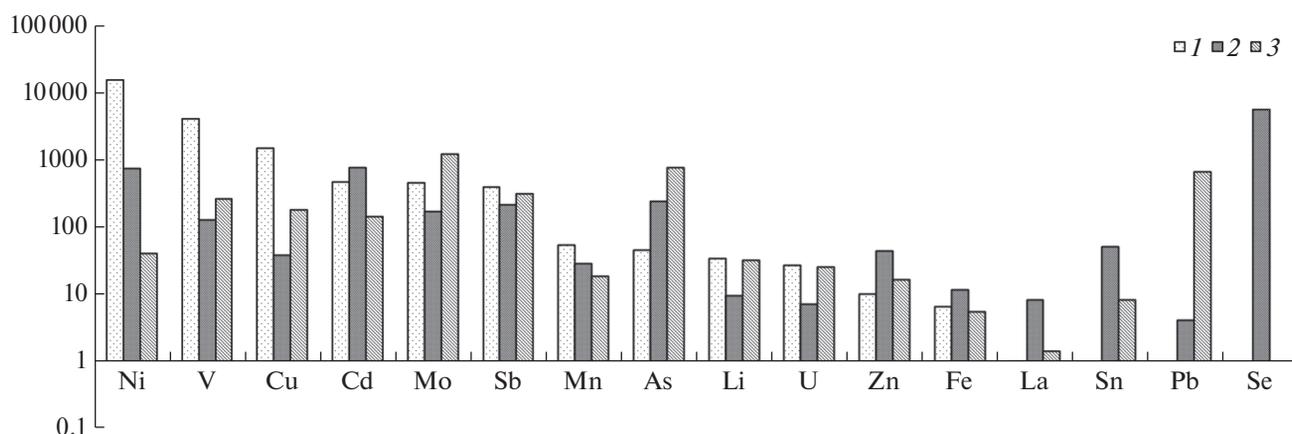


Рис. 3. Значение фактора обогащения металлами (EF) для вод озер различных регионов территорий арктической зоны: 1 – Норильского (BC); 2 – Кольского (EP) и 3 – Ямало-Ненецкого (ЗС).

согласно расчетам, сильной миграцией (коэффициент от 1 до 100) характеризуются такие элементы, как Re, Cd, Mo, Ag, As, Se, Bi, Sb. Содержания этих элементов очень низкие в земной коре, однако, в водоемах конечного стока они содержатся в повышенных концентрациях по отношению к породам. Как показано, эти элементы поступают активно в окружающую среду вследствие сжигания топлива и промышленного производства по выплавке металлов (Расуна, Расуна, 2011). В этом случае, сложно провести разделение между интенсивностью выщелачивания и антропогенным вкладом в обогащение вод следовыми металлами.

Более широко для оценки антропогенного вклада используется фактор обогащения (Enrichment factors, EF), как эффективный метод. EF применяется для оценки загрязнения почв, поверхностных слоев донных отложений в озерах или водной среды (Rayan, Windom, 1988; Wang et al., 2015; Ediagbonya, 2015; Barbiery, 2016). EF рассчитывается как соотношение: отношение содержание металла в исследуемом образце к определенному металлу (референтному) в этом же образце, к такому же отношению в породах (принятых как фоновые). В качестве референтных элементов используется Al, Ti и Fe Sc, Th, Fe. В работах показана градация по оценке степени обогащения, например, среднее обогащение (2–5) и чрезвычайно высокое обогащение (>40).

В работе Cullen, Maldonado (2013) предложено использовать EF для оценки антропогенного поступления Cd в водные объекты. Фактор обогащения (EF) рассчитывается по соотношениям кадмия к алюминию в исследуемом объекте (x) к таковому в земной коре (crust): $EF = Cd : Al (x) / Cd : Al (crust)$. По его данным, соотношение кадмия к алюминию в природных водных объектах может варьировать от 1 до 10, если это соотношение более 10, то характеризует антропогенный вклад. В настоя-

щее время, в реках мира он составляет в среднем 15 и может повышаться до 100 и выше.

Мы использовали данный подход и рассчитали EF для вод исследованных озер арктической зоны. На первом этапе был рассчитан % содержания элементов в минеральном составе вод от суммы всех солей, содержащихся в водах. В качестве референтного элемента использовали Al. Затем рассчитывали подобное соотношение для пород, наиболее характерных для региона. Для расчета использовали данные по элементному составу горных пород по А.П. Виноградову (1962) и для осадочных пород по К.К. Turekian, К.Н. Wedepohl (1961). Следует отметить, что окрестности г. Норильска и пос. Талнах сложены крупнообломочным скальным материалом основного состава (базальты), с формирующимися на них мерзлотнотаежными и горно-тундровыми почвами (Ананьева и др., 2016). По формуле (1) вычислили EF:

$$EF_{C_x} = (C_x : Al)_{\text{water}} / (C_x : Al)_{\text{rock}}, \quad (1)$$

где C_x – концентрация элемента в исследуемом объекте.

Результаты расчета представлены для элементов, которые по данным (Расуна, Расуна, 2011) распространяются в окружающей среде вследствие антропогенной деятельности (рис. 3). Природная и антропогенная специфика регионов находит отражение в вариабельности данного показателя для многих элементов. Анализ результатов показывает, что в зоне тундры и лесотундры EP распространены заводы по выплавке цветных металлов. Это отразилось на более высоких значениях EF для Ni, Cd, As, Sb и особенно Se. Повышено содержание и других редких элементов, что может быть следствием их выщелачивания кислотными осадками.

Для озер вблизи Норильска содержание некоторых элементов было ниже предела обнаруже-

ния (Sn, Se), поэтому они на диаграмме отсутствуют. Самые высокие значения EF получены для Норильского региона по металлам: Re, Ni, V, Cu, Cd, Mo, Sb. Высока вариабельность содержания свинца в озерах вблизи Норильска. Для большинства водоемов оно оказалось ниже предела обнаружения (<0.38 мкг/дм³). Однако, для тех озер, в которых свинец обнаружен в водах (в трех озерах) по результатам расчета фактор обогачения превышает значение 1500. Для Норильского региона значения фактора обогачения по большинству элементов выше, чем для EP и ЗС. Следует отметить, что исследованные озера были достаточно близко расположены к Норильскому комбинату, соответственно, испытывали более сильное влияние дымовых выбросов.

Значительно ниже EF для многих элементов в водах ЗС. Наибольшие факторы обогачения для Pb, V, As, Sb и особенно Mo. Отметим, что для ЗС характерно залегание месторождений нефти, следствием которого является постоянное просачивание нефти к поверхности. Как известно, нефть содержит большой спектр элементов, особенно V, As, Sb, Mo и другие. Нефть биодеградирует в окружающей среде, тогда как металлы включаются в биогеохимический круговорот, что неизбежно отражается на геохимии природных вод. Также здесь происходит сжигание попутного газа, следствием которого является рассеивание следовых элементов (Киришин и др., 2013).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав вод озер исследованных территорий арктической зоны имеет как общие характеристики, так и специфические черты, которые обусловлены особенностями геохимической структуры водосборов и различиями антропогенной нагрузки. Все озера характеризуются как низкоминерализованные и олиготрофные с низкими содержаниями биогенных элементов. Наиболее высокая минерализация характеризует воды Норильского региона, как следствие близости расположения исследованных озер к промышленной зоне. По минерализации и значениям pH воды Ямало-Ненецкого и Кольского регионов крайне вариабельны согласно разнообразию геологической структуры их водосборов. На Кольском Севере и на севере Западной Сибири встречаются закисленные озера с низкими значениями pH, высокой прозрачностью вод и большими содержаниями сульфатов. Для заболоченных водосборов характерны дистрофные озера с высокой цветностью вод.

Влияние производств концерна “Норникель” проявилось в повышенных концентрациях Ni и Cu в озерах Норильского и Кольского регионов. Содержания Al, Cd, Cs, и Se самое высокое в северных водах арктической зоны Европейской

территории. Известно, что кислотные осадки, которые здесь зарегистрированы, приводят к более интенсивному выщелачиванию элементов из подстилающих пород. Самые высокие концентрации Pb выявлены в водах озер вокруг Норильского комбината, что отражает влияние промышленно урбанизированного комплекса. Для вод озер Западной Сибири характерны более высокие содержания также Cu, V, Sb и As.

RDA-анализ продемонстрировал различия в средстве микроэлементов к основным физико-химическим параметрам вод. Щелочные и щелочноземельные металлы характеризуются высоким средством к электропроводности для всех регионов, что является закономерным явлением при формировании состава природных вод. Для вод озер Кольского и Норильского регионов доказано высокое средство Ni, Cu, Co и других переходных металлов к содержаниям сульфатам, что может быть объяснено техногенными выбросами медно-никелевых комбинатов техногенных сульфатов, а также геохимическими особенностями водосборов этих регионов.

Для оценки антропогенного влияния на воды исследованных территорий был рассчитан фактор обогачения вод элементами. Самые высокие значения EF получены для Норильского региона (BC) по металлам: Re, Ni, V, Cu, Cd, Mo, Sb. Для вод ЗС в зонах тундры и лесотундры наибольшие факторы обогачения для Pb, V, As, Sb и особенно Mo. В озерах зоны тундры и лесотундры EP более высокие значения EF для Ni, Cd, As, Sb и особенно Se, что отражает влияние промышленной деятельности в этом регионе. Расчет EF продемонстрировал его высокую эффективность для оценки обогачения вод редкими элементами, включая и высокотоксичные. Поэтому, несмотря на то, что содержания токсичных элементов не превышает нормативы качества вод, наши материалы продемонстрировали глобальное нарастание содержания элементов в водах суши, которые включаются в биогеохимические циклы элементов в арктических регионах и могут накапливаться в живых организмах и оказывать токсическое действие.

Статья выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-05-60012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ананьева Т.А., Чеха В.П., Елин О.Ю., Ананьев С.А., Муравьев А.Н., Бородинкин И.А. (2016) Физическая география Красноярского края: учебное пособие для высших учебных заведений. Красноярск: Издательство КГПУ им. В. П. Астафьева, 294.
- Бабушкин А.Г., Московченко Д.В., Пикунов С.В. (2007) *Гидрохимический мониторинг поверхностных вод Ханты-15 Мансийского автономного округа – Югры*. Новосибирск: Наука, 152 с.

- Виноградов А.П. (1962) Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры *Геохимия* (7), 565-571.
- Кирюхин П.А., Книжников А.Ю., Кочи К.В., Пузанов Т.А., Уваров С.А. (2013) Попутный нефтяной газ в России. Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа. М.: Всемирный фонд дикой природы, 88.
- Моисеенко Т.И. (2017) Эволюция биогеохимических циклов в современных условиях антропогенных нагрузок: пределы воздействий. *Геохимия* (10), 841-862.
- Moiseenko T.I. (2017) Evolution of Biogeochemical Cycles under Anthropogenic Loads: Limits Impacts. *Geochem. Int.* **55** (10), 841-860.
- Моисеенко Т.И. (2018) Антропогенно-индуцированные процессы в водах суши арктических регионов и критерии их оценки. *Водные ресурсы* **45**(4), 421-432.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2007) Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции. *Водные ресурсы* **34** (4), 454-468.
- Перельман А.И. (1982) Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154.
- Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999, 304.
- Хренов В.Я. (2011) Почвы криолитозоны Западной Сибири: физико-химические свойства, геохимия, морфология. Новосибирск Сибирское отделение, Новосибирск.
- Barbiery M (2016) The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *J. Geol. Geoph.* **5** (237).
- Bjerregaard P., Andersen O. (2014) *Ecotoxicology of Metals—Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. Handbook on the Toxicology of Metals* (Eds Nordberg G.F., Fowler B.A., and Nordberg M.), 79-100
- Cullen J.T., Maldonado M.T. (2013) Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. In: *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* (Eds. Sigel A., Sigel H., and Sigel R.) Springer, 31-62.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E., Wand Clesceri L.S. (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17th edn (Washington, DC: American Public Health Association (APHA)).
- Ediagbonya M. (2015) Identification and Quantification of Heavy Metals, Anions and Coliforms in Water bodies using Enrichment Factors. *Environ Anal. Chem.* **2**(4). 815-820.
- Filzmoser P., Hronb K., Reimann C. (2010) The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data. *Sci. Total Environ.* **408** (19), 4230-4238
- Handbook on the Toxicology of Metals* (2014) (Eds. Nordberg G.F., Fowler B.A., Nordberg M.) Academic Press, 1542.
- Johansson K., Bringmark E., Lindevall L., Wilanders A. (1995) Effects of acidification on the concentration metals in running water in Sweden. *Water Air. Soil. Pollut.* **85**, 779-784
- Хренов В.Я. (2011) Почвы криолитозоны Западной Сибири. Морфология, физико-химические свойства, геохимия. М.: Наука, 214
- Moiseenko T.I., Morgunov B.A., Gashkina N.A., Megorskiy V.V., Pesiakova A.A. (2018a) Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of the Murmansk region, north-west of the Kola Peninsula, Russia. *Environ. Res. Let.* (13).
- Moiseenko T.I., Dinu M.I., Gashkina N.A., Jones V., Khoroshavin V.Y., Kremleva T.A. (2018b) Present status of water chemistry and acidification under nonpoint sources of pollution across European Russia and West Siberia. *Environ. Res. Let.* **13**(10).
- Moiseenko T.I., Skjelkvåle B.L., Gashkina N.A., Shalabodov A.D., Khoroshavin V.Yu. (2013) Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: effects of air pollution and climate change *Appl. Geochem.* **28**, 69-79.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.
- Nriagu J.O. (1996) A history of global metal pollution. *Science, New Ser.* **272**, 223-224.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2011) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide). *Environ. Rev.* **9**(4), 269-298
- Rodushkin I., Moiseenko T., Kudravsjeva L. 1995. Aluminum in the surface waters of the kola peninsula, Russia. *Sci. Total Environ.* **163**(1-3), 55-59.
- Rayan J.D., Windom H.L. (1988) A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. *Metals in Coastal Environments of Latin America.* 47-58.
- Skjelkvåle B.L., Andersen T., Fjeld E, Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T. (2001) Heavy metal surveys in Nordic lakes: concentrations, geographic pattern and relation to critical limits. *Ambio* **30**(2), 2-10
- Turekian K.K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* (72), 175-182.
- Wang Y.Q., Yang L.Y., Kong L.H., Liu E.F., Wang L.F., Zhu J.R. (2015) Spatial distribution, ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediments from Dongping Lake, Shandong, East China. *Catena* (125), 200-205.