

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В.И.ВЕРНАДСКОГО (Г Е О Х И Р А Н)

*На правах рукописи*

Гашкина Наталья Анатольевна

**ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ВОД МАЛЫХ ОЗЕР В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ  
СРЕДЫ**

25.00.27 – гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

диссертация на соискание ученой степени  
доктора географических наук

Научный консультант:

Моисеенко Татьяна Ивановна

член-корр. РАН, доктор биологических наук,  
профессор

Москва, 2014

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	10
1.1 Основные принципы исследований	11
1.2. Отбор проб и определение химического состава вод	13
1.3. Контроль качества химических данных	15
ГЛАВА 2. ЗОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД	21
2.1. Основные факторы формирования химического состава вод	23
2.2. Особенности формирования химического состава вод озер природных зон	26
2.3. Комплексная оценка вклада основных факторов в формирование химического состава вод	41
2.4. Оценка зональных различий и внутризональных вариаций химического состава вод	44
ГЛАВА 3. ЗОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР	49
3.1. Эмиссия и выпадения кислотообразующих веществ.	50
3.2. Характеристика условий, при которых происходит закисление вод	54
3.3 . Критерии закисления вод и их зональное распределение	58
3.4. Вклад основных факторов в механизм закисления вод.	65
3.5. Влияние кислотности вод на распределение металлов	74
3.6. Критические нагрузки и их превышения	77
ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОБЛЕМА ЭВТРОФИРОВАНИЯ	82
4.1. Условия, благоприятствующие эвтрофированию вод	83
4.2. Природные циклы биогенных элементов и их изменение под влиянием человеческой деятельности	84
4.3. Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества	88
4.4. Дифференциация озер по трофическому статусу	93
4.5. Лимитирование продуктивности озер по основным биогенным элементам	101
4.6. Классификация озер в различных природных регионах	105

4.7. Влияние обогащения и обеднения вод биогенными элементами на продуктивность озер и состояние экосистем	110
ГЛАВА 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ	115
5.1. Техногенное рассеивание металлов	116
5.2. Зональные отличия и внутризональная вариабельность	124
5.3. Особенности водной миграции элементов	133
5.4. Формы нахождения элементов и их биологическая активность	139
5.5. К вопросу об оценке опасных уровней содержания микроэлементов	151
ГЛАВА 6. ТЕНДЕНЦИИ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД	156
6.1. Тенденции изменения химического состава вод в Европе и Северной Америке	157
6.2. Восстановление озер	163
6.3. Тенденции долговременных изменений химического состава вод на Кольском Севере	168
ВЫВОДЫ	181
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	183
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	191
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	194

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Формирование химического состава вод определяется совокупностью физических, химических и биологических процессов, происходящих на водосборе и в самом водоеме, которые определяются климатическими, геологическими и другими параметрами. Антропогенный фактор в формировании химического состава вод в последние годы становится по значимости в один ряд с природными геохимическими и биологическими процессами. Человеческая деятельность привела к повышению в поверхностных водах суши содержания многих загрязняющих веществ. Преобразование водосборов, трансграничные потоки, атмосферные выпадения, промышленные и хозяйственные прямые сбросы, неорганизованные стоки с селитрированных территорий приводят к изменению геохимических циклов элементов в системе «водосбор-водоем», появлению токсичных компонентов в водной среде, эвтрофированию, закислению, что в конечном итоге, ухудшает качество вод. В настоящее время редко можно встретить водные объекты, не подверженные прямым или косвенным антропогенным изменениям. Кроме этого, изменение качества атмосферных осадков приводит к изменению геохимии водосборной системы и природного потока элементов, что может приводить к преобразованиям качества водных ресурсов в пределах больших территорий.

Малые озера являются наиболее информативными объектами для выявления региональных и глобальных изменений окружающей среды. Химический состав вод малых озер (при отсутствии локальных источников загрязнения) более четко отражает зональную и региональную специфику условий его формирования, а также те глобальные антропогенные процессы, которые происходят в последнее время в поверхностных водах суши. Европейская часть России имеет выраженную зональность условий формирования качества вод, поэтому в каждой из зон развитие антропогенно-обусловленных процессов в водных системах имеет свою специфику и направленность. По данным исследования малых озер в мировой науке дается оценка долговременным изменениям, происходящим в регионах и на континентах [147, 171, 178]. Выявление долговременных тенденций изменения химического состава вод, обусловленных глобальными изменениями окружающей среды и климата, имеет чрезвычайно важное значение для прогноза состояния качества вод в современных условиях. До настоящего времени в России не проводились масштабные территориальные исследования малых озер. Поэтому актуальной проблемой исследований вод суши является изучение малых озер как индикаторов зональной специфики формирования качества вод, развития антропогенно-индуцированных процессов в водах суши различных природно-климатических зон, а также глобальных изменений окружающей среды, происходящих в современный период.

Цель и задачи исследования. Основной целью работы было выявить закономерности пространственно-временной изменчивости химического состава вод малых озер Европейской части России в условиях изменений окружающей среды и ключевые процессы, на него влияющие в различных природно-климатических зонах.

Задачи исследования:

- выявить зональные особенности химического состава вод малых озер в современный период, дать оценку вклада основных факторов в его формировании в различных природно-климатических зонах;
- определить пространственные закономерности развития процессов закисления, эвтрофирования и обогащения вод микроэлементами и выявить антропогенное влияние на них в современных условиях;
- исследовать тенденции долговременных изменений химического состава вод под действием антропогенных и климатических факторов в последние десятилетия (на примере озер Кольского Севера).

Объекты исследований. В основу работы легло обобщение результатов оригинальных широкомасштабных исследований химического состава вод:

- в пространственной шкале - более 300 малых озер на территории Европейской части России, проведенных в 2000-2008 гг.,
- и временной шкале – порядка 100 озер на Кольском Севере (1990, 1995, 2000, 2005 гг.)

Методология исследований. Методологической основой послужили фундаментальные работы в области классификации природных вод О.А. Алекина [2] и геохимии ландшафтов А.И. Перельмана [58]. Сочетание этих подходов позволило при анализе шире взглянуть на особенности формирования химического состава вод.

Основные принципы исследования качества вод для выявления влияния аэротехногенных потоков загрязняющих веществ на водные системы выработаны на основе многолетних исследований в рамках международной программы (ICP-Water – International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution of Rivers and Lakes) [114] и адаптированы автором с учетом специфики условий распределения малых озер на территории ЕТР. Обследование озер велось по единой методической схеме:

- в исследования включались озера, не подверженные воздействию локальных источников загрязнения, площадь водного зеркала которых не более 20 км<sup>2</sup>;
- чтобы свести к минимуму влияние сезонных вариаций, отбор проб проводился в короткий временной интервал позднего осеннего охлаждения, когда вегетационные процессы незначительны, устанавливается гомотермия и отсутствует стратификация.

Аналитическая программа работ включала в себя определение рН, электропроводности ( $\chi$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , щелочности (Alk),  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, цветности (Цв), содержание органического вещества (ТОС) по перманганатной окисляемости,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , общего азота (TN), фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), общего фосфора (TP), Si, а также более 70 микроэлементов. Химические анализы проб воды выполняли по единым методикам в лаборатории Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. Система отбора и хранения проб, использование современных методов и приборов аналитических измерений, а также внутрилабораторный контроль качества измерений и участие в международных интеркалибрациях дали уверенность в достоверности полученных результатов при их обобщении и научном анализе.

*Для оценки влияния природных и антропогенных факторов на химический состав вод автором выбраны следующие наиболее значимые параметры, которые определены для каждого водосбора исследованных озер.*

*Климатические параметры:* среднегодовое количество осадков, среднегодовая испаряемость, сумма температур воздуха за период со средней суточной температурой выше  $10^\circ\text{C}$  ( $\Sigma t > 10^\circ\text{C}$ );

*Биологический параметр:* содержание органического углерода в почвенном покрове (Спочва);

*Литогенные параметры водосборной территории:* твердость горных пород, коэффициент:

$$K_{\text{лп}} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2};$$

*Морфометрические и ландшафтные характеристики:* площадь водной поверхности озера, площадь водосбора озера, высота над уровнем моря, озерность водосборной территории, залесенность, заболоченность, открытые участки водосборной территории;

*Антропогенные параметры:* плотность населения, среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение: окисленной серы, окисленного азота и восстановленного азота.

#### Основные защищаемые положения.

1. В современных условиях антропогенный фактор сопутствует зональным в формировании химического состава вод. На гумидной территории азональные факторы определяют широкий внутризональный диапазон химического состава вод, который связан с развитием таких процессов, как эвтрофирование, антропогенное закисление и органическое подкисление вод, на аридной территории зональные факторы ограничивают диапазон варьирования показателей химического состава вод.

2. Критерием закисления вод озер на гумидной территории являются: природного – доминирование органического аниона, антропогенного – сульфатов в анионном составе.

Антропогенное закисление обусловлено низкой буферной емкостью вод к высоким выпадениям кислотообразующих веществ.

3. Зональная структура территориального развития эвтрофирования определяется обеспеченностью гидробионтов и лимитированием их продуктивности биогенными элементами. Степень трофии озер характеризуется отношением органического углерода к общему фосфору (ТОС/ТР).

4. Превышения относительных концентраций таких элементов, как Mo, As, U, Bi, Sb, Cd, Ag, Se, Re, в сухом остатке вод озер над таковыми в различных типах пород доказывают антропогенный вклад в обогащение вод суши микроэлементами.

5. «Восстановление» химического состава вод озер после снижения антропогенной нагрузки идет с запаздыванием и деформациями их состава вследствие климатических изменений.

#### Научная новизна и теоретическое значение полученных результатов.

Впервые на обширном натурном материале, охватывающем Европейскую часть России, выявлены зональные особенности как формирования химического состава вод, так и развития процессов закисления, эвтрофирования и обогащения вод микроэлементами в современный период.

Определена буферная емкость вод к кислотным выпадениям и показана уязвимость озер к закислению в широтном градиенте, а также критерии оценки антропогенного и природного закисления. Доказано, что в первом случае сульфаты занимают доминирующее положение в ионной композиции, во втором – органический анион является макрокомпонентом вод для озер тайги с заболоченными водосборами.

Сформировано представление о территориальном развитии эвтрофирования озер на основе анализа обеспеченности гидробионтов биогенными элементами, определяемой зональными и антропогенными факторами поступления зольных элементов с водосбора, и лимитирования их продуктивности на разных трофических ступенях в различных природно-климатических зонах.

Впервые рассчитаны численные значения коэффициентов водной миграции большого спектра элементов для поверхностных вод суши. Эти исследования дали понимание процессам обогащения вод суши такими опасными элементами, как Pb, Cd, Al, As и Se, происходящим под воздействием глобального рассеивания, выпадения из загрязненной атмосферы и кислотного выщелачивания.

Выявлены основные тенденции изменения химического состава вод за последние 15 лет на Кольском Севере под воздействием глобальных изменений климата и снижения антропогенных нагрузок.

Практическая значимость работы. Выполненные исследования являются фундаментальной методологией для определения условно-фоновых значений показателей химического состава вод и соответственно прогноза возможных изменений их качества при различных сценариях вариаций климата и изменений окружающей среды. Полученные результаты по содержанию токсичных металлов являются основой для совершенствования расчетов нормативов качества вод с учетом региональной специфики формирования химического состава вод.

Полученные новые результаты и знания в широтной зональности необходимы при инженерно-экологических изысканиях по подготовке раздела «Оценка воздействия на окружающую среду» при проектировании новых производств на территории Европейской части России, что имеет большое значение для развития производительных сил России. Материалы работы были использованы ФГУ «ВНИИ природы» при инженерно-экологических изысканиях строительства ГОК'а «Олений ручей» «Северо-западной фосфорной компании» на берегу оз. Умбозеро. Расчеты, выполненные по методологии определения критических нагрузок выпадения кислот на водосборы, позволяют научно обоснованно осуществлять выбор наиболее эффективных природоохранных мероприятий с учетом специфики конкретных территорий по снижению выбросов кислотообразующих веществ. Материалы исследований имеют практическое значение и могут использоваться в региональном срезе для расчета предотвращения экологического ущерба водным ресурсам, рыбному хозяйству, а также при реализации природоохранных мероприятий.

Личный вклад автора. Исследования были начаты автором в Институте водных проблем РАН и продолжены исследования в ГЕОХИ РАН, где основные научные результаты были получены и обобщены. Личный вклад автора заключается в том, что основные натурные и научные результаты получены им лично и коллективом сотрудников при выполнении плановых работ по темам НИР: «Зональные закономерности антропогенной изменчивости качества вод; критерии оценки состояния водных экосистем» (2004-2006), «Пространственно-временная изменчивость качества вод и водных экосистем в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата» (2007-2009); Программы ОНЗ РАН № 14 «Состояние окружающей среды и прогноз ее динамики под влиянием быстрых глобальных и региональных природных и социально-экономических изменений», проект «Исследование изменений химического состава вод суши в Арктических регионах в условиях антропогенных нагрузок и потепления климата» (2009-2011), ответственным исполнителем которых он являлся. Проведение исследований поддержано грантами РФФИ: 04-05-64523-а «Воздействие глобальных изменений окружающей среды и климата на озерные экосистемы», 07-05-00302-а «Закономерности антропогенной изменчивости пресноводных экосистем и критерии качества вод», 09-05-00467-а «Процессы



самовосстановления нарушенных территорий в условиях действующих горнопромышленных комплексов», 10-05-00854-а «Качество вод: формирование и методология оценки», а также проекта EURO-LIMPACS No GOCE-CT-2003-505540 “Integrated Projects to Evaluate the Impacts of Global Change on European Freshwater Ecosystems” (2004-2009). Автор принимала непосредственное участие во всех стадиях работ от постановки задач исследований до публикации их результатов, участвовала практически в половине проведенных экспедиционных работ. Все основные обобщения выполнены автором лично, на всех этапах работы результаты обсуждались с научным консультантом и научным руководителем тем и грантов д.б.н., профессором, член-корр. РАН Т.И. Моисеенко.

Апробация работы и публикации. Материалы работы доложены на отечественных и международных конференциях и симпозиумах: 18<sup>th</sup>, 21<sup>st</sup>, 22<sup>nd</sup>, 24<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup>, 27<sup>th</sup> Task Force ICP Waters «International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring Effects of Air Pollution on Rivers and Lakes» (Moscow, 2002; Tallinn, 2005; Bergen, 2006; Budapest, 2008; Burlington, 2009; Sochi, 2011), Taiwan-Russia Bilateral Symposium on Water and Environmental Technology (Taipei, 2005), III Всероссийская конференция по водной токсикологии, посвященная памяти Б.А. Флерова «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы» конференция по гидроэкологии «Критерии оценки качества вод и методы нормирования антропогенных нагрузок» и школа-семинар «Современные методы исследования и оценки качества вод, состояния водных организмов и экосистем в условиях антропогенной нагрузки» (Борок, 2008), Euro-limpacs Final Project Meeting (Blanes, 2008), Современные фундаментальные проблемы гидрохимических исследований и мониторинга качества вод (Ростов-на-Дону, 2009), Международный симпозиум «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Москва, 2010), International Conference on the Status and Future of the World’s Large River (Vienna, 2011), II и III Международные конференции «Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов» (Тюмень, 2011, 2012), Goldschmidt 2013 (Florence, 2013).

По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, из них 19 статей в рецензируемых российских и зарубежных журналах, определенных ВАК, 2 монографии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 207 страницах, включает 34 рисунка и 42 таблицы. Состоит из введения, 6 глав, выводов, заключения и списка литературы из 194 библиографических ссылок.

Автор выражает благодарность всем коллегам, которые приняли участие в экспедиционных работах (С.С. Сандимирову, Ю.А. Былиняку, А.Н. Шарову, В.Д., Казьмируку, Л.В. Разумовскому и другим), которые выполнили химико-аналитических работы и особенно сотрудникам химико-аналитической службы Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН Л.П. Кудрявцевой и Г.С. Платоненковой.

## ГЛАВА 1. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях изменений химического состава вод, связанных с выявлением влияния глобальных изменений окружающей среды и аэротехногенного загрязнения водосборов, важны единые принципы и методы исследований, а также высокая точность аналитических измерений. Территориальные широкомасштабные исследования поверхностных вод суши проводятся многими странами Европы и Америки раз в 5-10 лет с конца 1980-х годов, включают только те водные объекты, которые не подвержены каким-либо локальным загрязнениям. Эти исследования позволяют определить масштабы и тенденции изменения химического состава вод в различных странах и на континентах. Как уже упоминалось, именно малые озера, имеющие преимущественное атмосферное питание, наилучшим образом отражают те изменения химического состава вод, которые происходят под влиянием выпадений загрязняющих веществ на водосборы и геохимических изменений последних. Международная кооперативная программа «*International cooperative program on Assessment and Monitoring Effects of Air Pollution on Rivers and Lakes*» (ICP-Water), объединившая многие страны, включая Россию, была основана в 1986 г. В рамках этой программы странами-участниками программы был установлен мониторинг долговременных химических и биологических изменений водных объектов. В фокусе программы первоначально было выявление тенденций и масштабов закисления вод. В последние годы программа трансформировалась и, в настоящее время, имеет целью выявление тех процессов в поверхностных водах суши, которые происходят под влиянием трансграничных переносов загрязняющих веществ (металлы, стойкие органические загрязнения, биогенные элементы), а также под влиянием потепления климата.

Первые территориальные исследования озер в России были проведены на Кольском Севере в 1990 г., однако носили рекогносцировочный характер. Но уже в 1995 году Россия включилась в общий широкомасштабный эксперимент (на примере Кольского Севера) по исследованию озер (проект «Survey Lake») совместно с северными странами: Норвегией, Швецией, Финляндией, Данией и Англией для оценки влияния аэротехногенного загрязнения на качество водных ресурсов, всего было обследовано 460 озер. Для сопоставления отметим, что в Норвегии было исследовано 1000 озер, в Швеции – более 4000 [114]. Эти исследования позволили впервые корректно сделать заключения о наметившихся тенденциях изменений качества поверхностных вод на Кольском Севере, выработать основные принципы и согласовать методы исследований с западными странами. Для выявления долговременных тенденций изменений химического состава вод на Кольском Севере исследования продолжались в 2000 и 2005 гг., однако, по сокращенной программе (около 100 озер). Одновременно (в период 2000-2008 гг.) были развернуты исследования на всей Европейской

территории России (ЕТР), которые охватывали озера различных природно-климатических зон: тундры, лесотундры, тайги, смешанного леса, лесостепной и степной зон (320 озер). Частота встречаемости малых озер на ЕТР снижалась по мере продвижения к югу, тем не менее, были собраны необходимые данные, позволяющие выявить географические закономерности формирования и изменения химического состава вод в современный период, основываясь на единых принципах и методах, гармонизированных с международными исследованиями. В процессе этих исследований были развиты и уточнены многие методические аспекты, которые могут быть полезны в дальнейших исследованиях на территории России, включая восточные регионы.

Цель данной главы – изложить принципы и дать характеристику методов исследований химического состава вод, которые использовались в данной работе.

### **1.1. Основные принципы исследований**

В основу работы легло обобщение результатов оригинальных исследований химического состава малых озер на территории Европейской части России в пространственной (вдоль трансекты от Кольского п-ова до Прикаспийской низменности), проведенных в 2000-2008 гг. и временной шкалах на Кольском Севере (1990, 1995, 2000, 2005 гг.) по единой методической схеме.

Обследованные озера располагаются на Восточно-Европейской равнине, средняя высота которой 170 м над уровнем моря, а возвышенности поднимаются до 300-400 м и более. Главная особенность равнины состоит в тектоническом строении: в северной ее части на Кольском п-ове и в Карелии кристаллический архейско-нижнепротерозойский фундамент выходит на поверхность, образуя Балтийский щит, а южная часть равнины перекрыта мощным верхнепротерозойским и фанерозойским осадочным чехлом. Схема точек обследования приведена на рисунке 1.1.

Основные принципы исследования для выявления влияния на химический состав вод изменений окружающей среды и аэротехногенных потоков загрязняющих веществ выработаны на основе многолетних исследований автора и обобщения международного опыта [114].

1. Единоновременность и сезонная сопоставимость результатов. Для озер наиболее информативным периодом является поздне-осеннее охлаждение вод, когда при температуре 4°C происходит «переворот» в водоеме и показатели химического состава выравниваются по глубине. В сжатые временные сроки (октябрь-ноябрь) проводится отбор проб воды на стоке из водоема в период осеннего охлаждения вод.

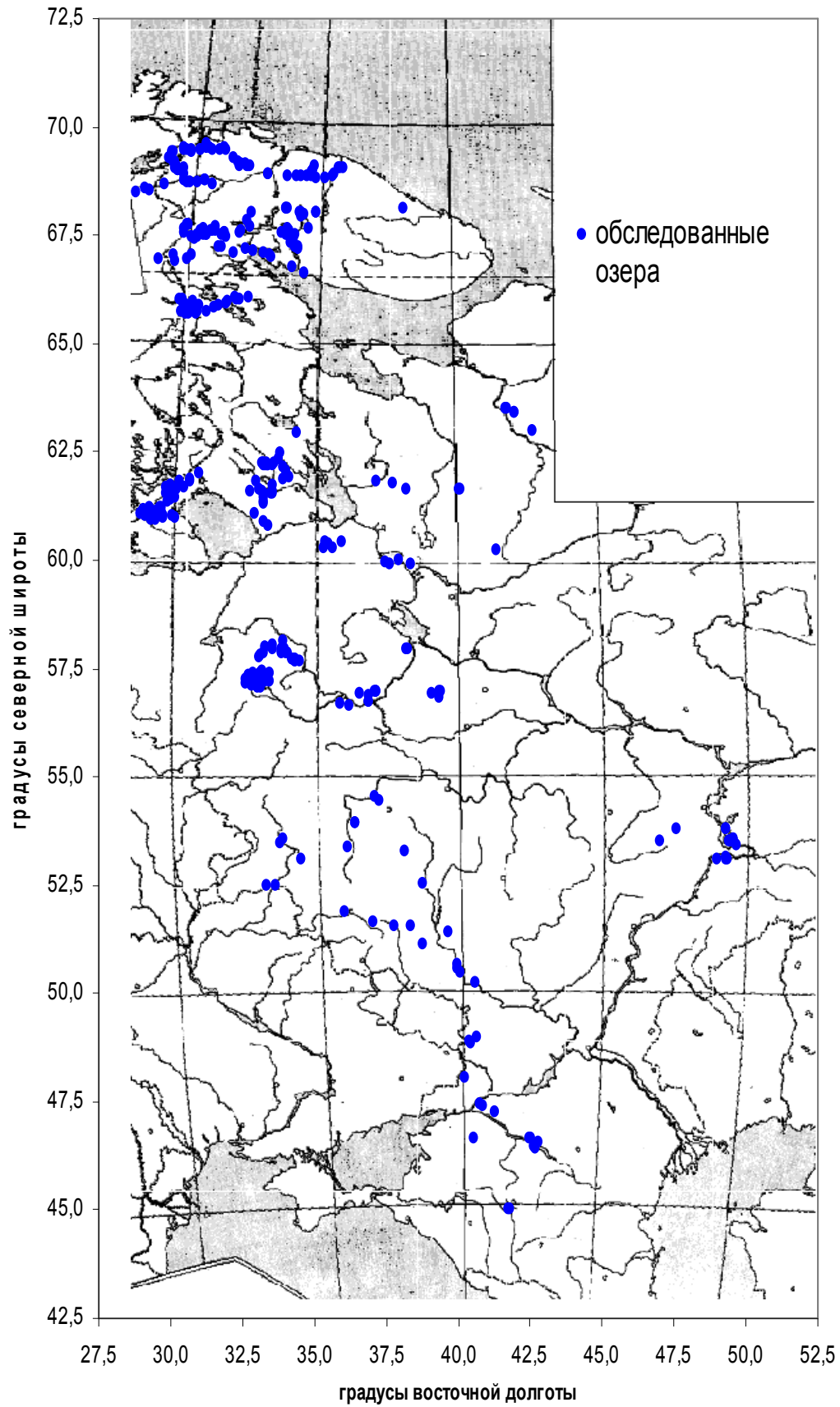


Рисунок 1.1. Схема расположения обследованных озер.

2. Соответствие классов размерности водных объектов в исследованиях природному их распределению в регионе. В пределах северо-запада России на всей гумидной территории широко развиты малые водосборы, питание которых на 70% определяется атмосферными осадками. Соответственно, в условиях аэротехногенной нагрузки на водосборы, формирование качества вод озер автономных ландшафтов будет отличным по отношению к крупным кумулятивным водоемам. Для того чтобы охватить основные типы озер определяется природное соотношение размерностей - классов, к которому впоследствии приближается выборка. Теоретически, исходя из природного соотношения озер различной размерности для Северо-запада России, в исследованиях должна соблюдаться следующая пропорция озер по классам размерности (по площади водного зеркала, км<sup>2</sup>): 1 (0.004-0.1 км<sup>2</sup>) : 1 (0.1-1 км<sup>2</sup>) : 4 (1-10 км<sup>2</sup>) : 8 (10-20 км<sup>2</sup>). Однако в наших исследованиях были значительные отклонения в более южных регионах, где озера встречались более редко.

3. Равномерность распределения и репрезентативность выборки для различных типов ландшафтов. Данный принцип наиболее сложен в реализации, т.к. зависит от транспортных магистралей и доступности водного объекта (региона) для обследования. При развитой водной сети будет необходимо: 1% (минимального) и 10 % (оптимального) количества исследованных объектов от общего числа озер в регионе или природно-географической зоне.

4. Исключение из исследований водных объектов, отражающих воздействие локальных антропогенных факторов: водоемы зарегулированные и подвергающиеся воздействию каких-либо прямых стоков; озера менее 1 м глубиной (ламбины) и имеющие высокую проточность; при соотношении площади водосбора к озеру более 100:1. Очевидно, что вышеназванные объекты не информативны в оценке последствий воздействия аэротехногенных потоков.

5. Верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод при постоянном жестком внутрилабораторном и периодическом (1-2 раза в год) внешнем контроле; использование единой системы стандартных растворов.

## 1.2. Отбор проб и определение химического состава вод

Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутылки фирмы «Nalgen®», материал которых не имеет сорбирующих свойств. Предварительно бутылки были тщательно очищены в лаборатории. При отборе проб воды бутылки ополаскивались дважды водой озера, затем помещали в темные контейнеры и в охлажденном виде (~ +4°C) в сжатые сроки транспортировали в лабораторию. Для определения микроэлементов пробы фильтровали в полевых условиях с использованием установки «Milipore», фильтрованные и не фильтрованные пробы подкисляли азотной кислотой и в подготовленном виде отправляли в лаборатории для

дальнейшего анализа.

Химические анализы проб воды выполняли по единым методикам в соответствии с рекомендациями [132, 175] в лабораториях Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН и Института водных проблем РАН. Аналитическая программа работ включала в себя определение pH, электропроводности ( $\chi$ ),  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , щелочности (Alk),  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl, цветности (Цв), содержание органического вещества (ТОС) по перманганатной окисляемости,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , общего азота (TN), фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), общего фосфора (TP), Si.

Химиико-аналитические работы проводились в стационарных условиях. В отобранных пробах определялись:

- pH - потенциометрический методом;
- электропроводность при 20° - кондуктометрическое определение;
- цветность - фотометрическое определение;
- сумма нитратов и нитритов - восстановление нитратов до нитритов пропусканием через колонку с омедненным кадмием и спектрофотометрическое определение соединений азота;
- азот общий - окисление персульфатом калия в щелочной среде до нитратов, восстановление нитратов в нитриты кадмием, спектрофотометрическое определение соединений азота;
- фосфаты - спектрофотометрическое определение фосфорно-молибденового комплекса с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты;
- фосфор общий - разложение персульфатом калия в кислой среде, спектрофотометрическое определение голубого фосфорно-молибденового комплекса;
- кремний - спектрофотометрическое определение в виде синего восстановленного кремнемолибденового комплекса;
- перманганатная окисляемость - титриметрическое определение;
- бихроматная окисляемость - титриметрическое определение;
- щелочность - потенциометрическое титрование по методу Грана;
- сульфаты, хлориды - ион-хроматографическое определение;
- калий, натрий - атомно-эмиссионная спектрометрия в пламени;
- кальций, магний - атомно-абсорбционная спектрометрия в пламени;

Концентрации микроэлементов в подготовленных водных пробах определялись параллельно двумя методами: Sr, Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Co, Pb, As - атомно-абсорбционным (GFAAS, Perkin-Elmer-5000, Corp. Norwalk, USA) методом с непламенной атомизацией (HGA-400) в лаборатории ИППЭС КНЦ РАН; > 60 элементов - методом индуктивно связанной плазмы на масс-спектрометре Plasma Quad-3 фирмы Fisons Instruments Elemental Analysis (Великобритания).

### 1.3. Контроль качества химических данных

Для контроля качества измерений рН, щелочности, концентраций хлоридов, сульфатов, щелочных и щелочноземельных элементов рекомендуется использовать специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, а также измеренной и расчетной электропроводности [148].

Ионный баланс. Основанием при аналитическом контроле гидрохимических образцов является допущение, что рН,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  представляют практически полный набор ионов, присутствующих в растворе. Этот подход может быть не корректен в случае вод с  $\text{pH} < 5$ , где алюминий и другие микроэлементы могут присутствовать в ионной форме. Фториды в большинстве случаев составляют незначительную часть ионного баланса. С другой стороны, на ионный баланс может оказывать влияние присутствие больших количеств органического вещества.

Контроль основан на *электронейтральности* водных проб. Общее количество отрицательно и положительно заряженных частиц, выраженное в миллиграмм- или микрограмм-эквивалентах на литр должно быть равно.

Величина допускаемого отклонения варьирует в зависимости от суммы концентраций ионов и от природы растворов.

Разница между суммой катионов и анионов в % (PD) рассчитывается следующим образом:

$$\text{PD} = 100 * (\Sigma_{\text{кат}} - \Sigma_{\text{ан}}) / (0.5 * (\Sigma_{\text{кат}} + \Sigma_{\text{ан}})), \quad (1)$$

$$\Sigma_{\text{ан}} = \text{Alk} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-, \quad (2)$$

$$\Sigma_{\text{кат}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+. \quad (3)$$

Концентрации катионов ( $\Sigma_{\text{кат}}$ ) и анионов ( $\Sigma_{\text{ан}}$ ) выражаются в мкг-экв/л (таблица 1.1).

Как отмечалось выше, в случае проб воды с  $\text{pH} < 5$ , важной составляющей в ионном балансе может быть алюминий, присутствующий в ионной форме. Необходимо также учитывать органическую составляющую. Поэтому для получения как можно более корректного баланса ионов необходимо рассматривать две версии расчета:

I -  $\text{pH} \geq 5$  – баланс ионов рассчитывается на основе всех основных ионов;

II -  $\text{pH} < 5$  – в расчет баланса ионов включаются  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , органический анион ( $\text{A}^{\text{n-}}$ ) и ведется по формулам 4–5.

$$\Sigma_{\text{ан}} = \text{Alk} + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{A}^{\text{n-}}, \quad (4)$$

$$\Sigma_{\text{кат}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{NH}_4^+. \quad (5)$$

Таблица 1.1. Коэффициенты пересчета концентраций определяемых компонентов в эквивалентную форму и величины электропроводности эквивалентов.

Параметр		Размерность	Коэффициент пересчета в мкг-экв/л	Электропроводность при 20° мкСм/см	Электропроводность при 25° мкСм/см
рН	рН		$10^6 \cdot 10^{-\text{pH}}$	315.1	350.0
аммоний	$\text{NH}_4^+$	мкгN/л	0.07139	67.0	73.5
кальций	$\text{Ca}^{2+}$	мг/л	$0.0499 \cdot 1000$	54.3	59.5
магний	$\text{Mg}^{2+}$	мг/л	$0.08224 \cdot 1000$	48.6	53.1
натрий	$\text{Na}^+$	мг/л	$0.04348 \cdot 1000$	45.9	50.1
калий	$\text{K}^+$	мг/л	$0.02558 \cdot 1000$	67.0	73.5
щелочность	Alk	мкэкв/л	1	39.4	44.5
сульфаты	$\text{SO}_4^{2-}$	мг/л	$0.02082 \cdot 1000$	71.2	80.0
нитраты	$\text{NO}_3^-$	мкгN/л	0.07139	63.6	71.4
хлориды	Cl	мг/л	$0.0282 \cdot 1000$	68.0	76.4

Органический анион ( $A^{n-}$ ) может быть рассчитан на основе эмпирических зависимостей между  $A^{n-}$  и содержанием органического вещества, оцениваемого по перманганатной окисляемости (ПО).

Общий органический углерод (ТОС):

$$\text{ТОС} = 0.764 \text{ ПО} + 1.55. \quad (6)$$

Плотность заряда органического аниона ( $CD_{\text{орг}}$ ) в мкг-экв/мг ТОС:

$$CD_{\text{орг}} = 4.7 - 6.87 \cdot \exp(-0.332 \text{ ТОС}) \quad [154] \quad (7)$$

$$A^{n-} = \text{ТОС} \cdot CD_{\text{орг}}. \quad (8)$$

Зависимость между перманганатной окисляемостью и общим органическим углеродом (ТОС) была получена в Норвежском Институте исследования вод (NIVA) для 178 озер Норвегии ( $r=0.79$ ) [113]. Близкая зависимость получена в [35]:

$$\text{ТОС} = 0.70 \text{ ПО} + 1.65 \quad n=432, r=0.91. \quad (9)$$

Совершенно сходная зависимость была получена и для озер Кольского Севера. Следует отметить, что корректность данного уравнения подтверждается определением баланса ионов, который для 460 проб в среднем составлял 3%, и не превышал 10% для отдельных проб, что является хорошим показателем результатов анализа низкоминерализованных вод и определений органического аниона ( $A^{n-}$ ).

В нормальных условиях, для низкоминерализованных озерных вод разница в балансе анионов и катионов (PD) не должна превышать 3%. Более высокая разница указывает на



недостаточную точность проведения аналитических процедур при определении одного или нескольких компонентов. В таблице 1.2 приведены данные для низкоминерализованных вод и атмосферных выпадений, по которой оценивается качество измерений на основе PD для водных растворов, отличающихся по сумме ионов ( $\Sigma$ ионов). Выделено 3 балла в оценках, если результаты соответствуют первой графе, то качество измерений очень хорошее, соответственно – 3 неудовлетворительное.

Таблица 1.2. Оценка результатов химических анализов проб воды на основе процентной разницы в ионном балансе в пробах с различной концентрацией основных ионов минерализации ( $\Sigma$ ионов, мкг-экв/л) [165].

Категория проб	Баллы		
	1	2	3
$\Sigma$ ионов<50	PD≤60	PD>60	PD>60
50≤ $\Sigma$ ионов<100	PD≤30	30<PD≤60	PD>60
100≤ $\Sigma$ ионов<500	PD≤15	15<PD≤30	PD>30
$\Sigma$ ионов≥500	PD≤10	10<PD≤20	PD>20

Сравнение измеренной и рассчитанной электропроводности. Электропроводность ( $\chi$ ) является мерой способности водных растворов проводить электрический ток. Эта способность зависит от типа и концентрации ионов и от температуры при которой проводятся измерения. Электропроводность зависит от типа и концентрации (активности) ионов в растворе. Величины эквивалентной ионной проводимости главных ионов при 20 и 25°C приводятся в таблице 1.1.

Зависимость эквивалентной проводимости от температуры различна для разных ионов, таким образом, функция электропроводность-температура будет зависеть от химической композиции раствора. Поэтому величина коррекции электропроводности на температуру измерения является приближенной (упрощенной) – используется допущение «стандартной композиции» для поверхностных вод [161]. Этот подход может приводить к систематической ошибке в случае различных химических композиций, что относится и к автоматической температурной коррекции на кондуктометре. По этой причине предлагается измерять электропроводность растворов точно при  $t \approx 25^\circ\text{C}$  (в интервале 24–26°C), а не при 20°C с дальнейшим пересчетом на 25°C.

Тщательное, корректное измерение электропроводности позволяет в дальнейшем использовать эту величину для проверки результатов химического анализа. Этот контроль основан на сравнении между измеренной электропроводностью (CM) и электропроводностью

(CE), рассчитанной путем умножения концентрации каждого иона ( $C_i$ ) на соответствующую эквивалентную ионную проводимость ( $u_i$ ):

$$CE = \sum u_i C_i. \quad (10)$$

Для расчета используются те же ионы, которые рассматривались в ионном балансе, эквивалентная ионная проводимость  $u_i$  приводится в таблице 1.1 для 20 и 25°C.

Разница в процентах между измеренной и рассчитанной электропроводностью (CD) находится как:

$$CD = 100(CE - CM)/CM. \quad (11)$$

Оценка результатов аналитических измерений на основе CD проводится по схеме, приведенной в таблице 1.3. Если результаты попадают в первую графу, то качество измерений высокое и соответственно графа 3 характеризует неудовлетворительный результата измерений. При низкой ионной силе (ниже 0,1 мг-экв/л), например, в воде высокогорных озер или в пробах атмосферных осадков, расхождение между измеренной и рассчитанной электропроводностью должно быть не более 2% [144].

Ионная сила ( $I_c$ ), в мг-экв/л, может быть рассчитана исходя из концентрации каждого иона следующим образом:

$$I_c = 0.5 \sum C_i Z_i^2 / W_i, \quad (12)$$

где:  $C_i$  - концентрация иона, мг/л;  $Z_i$  - абсолютная величина заряда иона;  $W_i$  - грамм-молекулярный вес иона.

Для ионной силы выше, чем 0.1 мг-экв/л можно использовать коррекцию активности каждого иона как было предложено в [179].

Для рутинной проверки результатов анализов как альтернатива используется график функциональной зависимости между измеренной и рассчитанной электропроводностью; отклонение результатов от линейности подтверждает наличие аналитической ошибки.

Таблица 1.3. Оценка результатов химических анализов проб воды на основе процентной разницы между измеренной и рассчитанной электропроводностью (CD) по отношению к измеренной электропроводности (мкСм/см) [165].

Категория проб	Баллы		
	1	2	3
$CM \leq 30$	$CD \leq 30$	$CD > 30$	$CD > 30$
$CM > 30$	$CD \leq 20$	$20 < CD \leq 40$	$CD > 40$

Если рассматриваются пробы с близким ионным соотношением и различной концентрацией ионов, то ожидается линейная зависимость между электропроводностью и суммой катионов и анионов. Линейность нарушается, если пробы различны по химическому составу; например, пробы с  $\text{pH} < 4.5$  будут иметь при равной общей ионной концентрации более высокую электропроводность, чем пробы с  $\text{pH} = 6.0$ , т.к. ион водорода имеет более высокую эквивалентную ионную проводимость, чем другие ионы (таблица 1.1).

*Межлабораторные интеркалибрации* проводились ежегодно институтом ISPRA (Италия) в рамках проекта “Mountain Lakes Research” (участвует от 100 до 180 лабораторий Европы) и Норвежским Институтом Исследования Вод (NIVA) в рамках международной программы «Оценка и мониторинг закисления рек и озер» (от 30 до 70 лабораторий Европы). Аналитическая служба Института проблем промышленной экологии Севера Кольского Научного Центра РАН с 1993 г. принимает участие в этих межлабораторных сравнениях. В качестве примера в таблице 1.4 приведены результаты одной из последних интеркалибровок [118]. Качество проводимых измерений металлов подтверждается межлабораторными

Таблица 1.4. Пример результатов интеркалибровки основных ионов минерализации и некоторых других гидрохимических параметров, проведенной в рамках программы «Assessment and Monitoring Effects of Air Pollution on Rivers and Lakes »

Параметр	Проба А		Проба В	
	результат	среднее значение	результат	среднее значение
PH	5.02	5.09±0.15	6.02	6.07±0.17
$\chi$ , мСм/м	1.80	1.80±0.14	2.40	2.34±0.13
$\text{NO}_x^{\text{p-}}$ , мкг/л	51	57±6	162	158±9
Cl <sup>-</sup> , мг/л	0.95	0.83±0.14	0.79	0.67±0.11
$\text{SO}_4^{2-}$ , мг/л	2.30	2.30±0.17	5.10	5.28±0.34
$\text{Ca}^{2+}$ , мг/л	0.77	0.88±0.12	1.42	1.59±0.20
$\text{Mg}^{2+}$ , мг/л	0.22	0.19±0.02	0.80	0.83±0.10
$\text{Na}^+$ , мг/л	1.18	1.20±0.15	0.89	0.90±0.08
$\text{K}^+$ , мг/л	0.51	0.52±0.05	0.20	0.20±0.03
ПО, мгО/л	12.4	12.4±1.4	6.1	5.54±0.43
$\text{Al}^{3+}$ , мкг/л	270	270±36	180	170±22

сравнениями, проводимыми Центральным институтом окружающей среды Финляндии (Хельсинки) [136]. Результаты одного из тестов приводятся в таблице 1.5.

Таблица 1.5. Пример результатов интеркалибровки металлов между 62 скандинавскими лабораториями и лабораторией Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) Кольского научного центра РАН.

Элемент,	Порог Определения ИППЭС	Теоретическая концентрация	Определе ния ИППЭС	Определения лабораторий Скандинавских стран		
				медиана	среднее	Станд. ошибка
	мкг/л	мкг/л	мкг/л			
As*	0.05	1.5	1.4	1.51	1.50	0.53
As**			10.5	10.20	10.20	1.47
Cd*	0.05	2.0	1.9	2.00	2.05	0.34
Cd**			1.3	1.10	1.11	0.15
Co*	0.2	20	20	20.00	20.90	4.67
Co**			26	25.30	25.30	4.27
Cu*	0.1	15	14	14.8	14.7	2.0
Cu**			30	29.4	28.9	3.6
Cr*	0.1	30	30	29.90	29.60	2.33
Cr **			24	22.00	22.20	3.17
Ni*	0.2	30	29	30.00	30.40	3.56
Ni**			25	23.70	23.80	2.84
Pb*	0.3	15	14	15.10	15.50	1.20
Pb**			4.8	6.39	6.04	1.50
Zn*	0.02	30	32	30.00	30.80	4.67
Zn**			21	20.0	20.3	2.3

\* синтетические пробы

\*\*пробы природной воды

Таким образом, система отбора и хранения проб, использование современных методов и приборов аналитических измерений, а также внутрилабораторный контроль качества измерений и участие в международных интеркалибрациях дали уверенность при обобщении результатов и их научном анализе.

## ГЛАВА 2. ЗОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД

На территории Европейской части России широтная зональность определяет разнообразие природно-климатических условий формирования химического состава вод. Химический состав вод малых озер (при отсутствии каких-либо непосредственных источников загрязнения) более четко отражает зональную специфику условий его формирования и внутризональную вариабельность. Большая протяженность территории в широтном диапазоне позволяет выявить специфику изменения химического состава вод в различных природно-климатических зонах, проанализировать вклад основных природных и антропогенных факторов в формирование химического состава вод.

В России система мониторинга ориентирована на наблюдения за состоянием крупных речных и озерных систем. Выборочная система мониторинга качества вод в России позволяет дать оценку состояния отдельных объектов, в основном подвергающихся воздействию стоков, более редко - условно-фоновым водоемам. Данная информация, бесспорно, является ценной, но не формирует представление об основных тенденциях и направлениях антропогенных преобразований качества вод в пределах целого региона под воздействием региональных аэротехногенных нагрузок на водосборы и трансграничных переносов загрязняющих веществ. Гидрохимическая характеристика крупных речных и озерных систем приведена в [7, 54].

Единственный огромный материал по гидрохимии озер, включая зарубежный по литературным источникам, охватывающий широкий зональный диапазон (тундра, тайга, смешанный лес), собран С.П. Китаевым [27]. Однако, выполненный не по единой методической схеме, материал представлен в обобщенном виде и ориентирован на гидробиологические задачи. В таблице 2.1 приведем сопоставление распределения озер по основной гидрохимической характеристике – минерализации в различных природных зонах. Распределение озер по классам минерализации в природных зонах по данным [27] и автора сходно: с севера на юг увеличивается количество озер, попадающих в классы более высокой минерализации. Средняя минерализация озер в природной зоне и диапазона классов минерализации по данным автора несколько ниже и уже по сравнению с таковыми по данным [27], что может объясняться тем, что в исследование автора не включались крупные озера и отбор проб проводился в период позднего осеннего охлаждения, когда осаждение значительной части взвешенных частиц уже произошло.

Таблица 2.1. Распределение водоемов по классам минерализации воды разных зон по данным [27] и автора.

Зона	Классы минерализации							Средняя, мг/л	Число озер
	<12.5	12.5-25	25-50	50-100	100-200	200-400	>400		
по данным [27]									
Тундра (ЕТР)	7	28	25	10	-	-	-	32.9	70
Северная тайга (ЕТР)	50	91	104	50	15	-	-	44.1	310
Средняя тайга (ЕТР)	141	150	92	31	10	-	-	26.9	424
Смешанный лес (ЕТР, Белоруссия и Прибалтика)	6	19	25	33	157	195	12	208.3	447
Итого	204	288	246	124	182	195	12		1251
по данным автора									
Тундра и лесотундра	7	26	2	-	-	-	-	17.0	35
Северная тайга	19	33	18	2	-	-	-	20.4	72
Средняя тайга	18	32	33	1	-	-	-	23.5	84
Смешанный лес	-	2	8	14	23	6	-	114.6	53
Итого	44	93	61	17	23	6	-		244

Цель данной главы – сформировать представление о зональных особенностях и вариабельности химического состава вод малых озер (не подверженных прямому антропогенному воздействию) в современный период, проанализировать вклад основных факторов, определяющих химический состав вод в природно-климатических зонах. Проведенные исследования также актуальны для определения условно-фоновых значений химического состава вод и прогноза возможных изменений их качества при различных вариациях климата и глобальных изменений окружающей среды.

Методологической основой при исследовании зональной специфики формирования химического состава вод в современных условиях послужили фундаментальные работы в области классификации природных вод О.А. Алекина [2] и геохимии ландшафтов А.И. Перельмана [58]. Сочетание этих подходов позволило при анализе полученных данных шире взглянуть на особенности формирования химического состава вод.

Опираясь в описании систематизированными единицами химического состава вод и геохимии ландшафтов, приводятся принципы их классификации. Классификация природных вод О.А. Алекина [2] подразделяет их на классы по преобладающему аниону: гидрокарбонатные С, сульфатные S и хлоридные Cl, в свою очередь каждый класс делится на

группы по преобладающему катиону: кальциевая Ca, магниевая Mg и натриевая Na, а в пределах группы выделяются типы по соотношению между концентрациями основных ионов в эквивалентах: I –  $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , II –  $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ , III –  $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+$ , IV –  $\text{HCO}_3^- = 0$ .

Классификация ландшафтов А.И. Перельмана [58] подразделяет их на геохимические классы по типоморфным элементам и ионам: кислый Н, кислый глеевый Н-Fe, кислый и кислый глеевый Н, Н-Fe, переходный от кислого к кальциевому Н-Ca, карбонатный Ca, кальциево-натриевый Ca, Na и др. Классы делятся на три рода: I – медленный водообмен, химическая денудация часто преобладает над механической, граница между автономными и подчиненными ландшафтами постепенная (плоскоравнинный рельеф); II – средний водообмен, соотношение между механической и химической денудацией различное, резкая граница между автономными и подчиненными ландшафтами (холмистый рельеф, расчлененные возвышенности). Водосборы обследованных озер не приурочены к ландшафтам III рода (горный сильно расчлененный рельеф). Дальнейшее деление подразделяющие на виды по геологическим формациям не использовалось, так как рассматривали количественно оцененные литогенные параметры. Классы и роды ландшафтов для каждого водосбора определялись по карте геохимических ландшафтов [73].

## 2.1. Основные факторы формирования химического состава вод

Формирование химического состава вод определяется совокупностью физических, химических и биологических процессов, происходящих на водосборе и в самом водоеме. О.А. Алекин [2] подразделяет факторы, которые определяют химический состав природных вод, на прямые (горные породы, почвы, живые организмы, а также деятельность человека) и косвенные (климат, рельеф, водный режим, растительность и др.) [2]. Согласно такому подразделению, к прямым относятся факторы, поставляющие элементы химического состава вод, к косвенным – условия миграции этих элементов. Вместе с тем, значимость косвенных факторов не менее существенна, их сопряженное влияние регулирует вклад прямых факторов в процессы формирования химического состава вод. Отсюда следует важное значение рассмотрения водосбора и его ландшафта как звена в формировании химического состава вод, где действия прямых и косвенных факторов объединяются и трансформируются.

Среди основных факторов, определяющих вышеназванные процессы, являются:

- климатические факторы (температура, осадки, испарение и др.), которые определяют интенсивность химического выветривания, водный режим, скорость химических и

биологических внутриводоемных процессов и др. Климат определяет также зональные особенности сопряженных с ними условий формирования вод (развитие растительности на водосборе, почвенного покрова и др.);

- литологические условия (геологическая структура водосбора, химический состав горных пород и соотношение их типов, устойчивость к химическому выветриванию), которые определяют солевой и микроэлементный состав вод и концентрацию веществ;

- морфометрические характеристики водосбора: особенности ландшафтов (площадь, заболоченность, залесенность, почвы) и водоема (площадь, глубина, высота над уровнем моря и др.), определяющие соотношение подземного и атмосферного водного питания, скорости водообмена и соответственно интенсивность миграции и круговорота веществ.

Для оценки количественного вклада различных факторов, влияющих на химический состав вод, для каждого водосбора исследованных озер определены следующие характеристики.

Морфометрические и ландшафтные характеристики: площадь водной поверхности озера  $F_0$ , км<sup>2</sup>, высота над уровнем моря  $H$ , м абс., площадь водосбора озера  $F_в$ , км<sup>2</sup>, озерность водосборной территории  $K_{оз}$ , %, залесенность  $K_{л}$ , %, заболоченность  $K_{б}$ , %, и процент открытых участков водосборной территории  $K_о$ , % – определяли по топографическим картам масштаба 1:200000 общегеографических региональных атласов исследованных областей (Мурманская обл., республика Карелия, Ленинградская, Вологодская, Новгородская, Тверская, Ярославская, Тульская, Брянская, Ульяновская, Самарская области, а также республика Калмыкия).

Литогенные параметры водосборной территории: твердость горных пород  $T_в$  и коэффициент  $K_{гп}$ , отражающий их химический состав, были определены для выявления влияния геологической структуры водосбора на содержание основных ионов минерализации в водах озер.

Горные породы являются главнейшим (первичным) источником основных ионов минерализации вод; в то же время литогенные параметры наиболее сложны при их количественной оценке, в которой важно отразить устойчивость горных пород к выветриванию и их химический состав.

В качестве параметра, характеризующего устойчивость горных пород к химическому выветриванию, выбран показатель – твердость, который определяли как средневзвешенное значение твердости минералов, слагающих ту или иную геологическую формацию. Твердость минералов определялась по шкале Мооса, используя [16].



В качестве параметра, отражающего химический состав горных пород предложен коэффициент (К<sub>гп</sub>) соотношения петрогенных элементов в горных породах, который определялся как отношение основных оксидов к кремнезему:

$$K_{гп} = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2}. \quad (13)$$

Для вычисления литогенных параметров первоначально по картам (петроплотностная карта геологических формаций России и структурно-формационных комплексов России) определялась геологическая формация для каждого водосбора исследованных озер. Далее для каждой формации уточнялся их минералогический состав [9, 15, 40], что особенно важно для метаморфических пород. Химический состав брался по [13]. Когда геологическая формация представлена сочетанием нескольких типов пород как в случае осадочных пород (главные типы которых – глинистые, песчанистые и карбонатные породы), К<sub>гп</sub> определяли как средневзвешенное значение различных типов пород в соответствии с их наиболее вероятным соотношением для той или иной геологической формации. При этом учитывались степень их распространения в Земной коре [67], возраст отложений, а также степень доломитизации карбонатных пород, присутствие эвапоритов и углей.

Климатические параметры: среднегодовое количество осадков *O*, мм/год, среднегодовая испаряемость *I*, мм/год, сумма температур воздуха за период со средней суточной температурой выше 10°C ( $\Sigma t > 10^\circ\text{C}$ ) использовались как главные показатели природной зональности.

Биологический параметр: содержание органического углерода в почвенном покрове С<sub>почва</sub>, %, использовали как интегральную характеристику степени развития растительности, интенсивности продукционных процессов и интенсивности разложения органического вещества на водосборе. Содержание органического углерода бралось по [13], которое определено С.А. Кудриным для основных типов почв.

Климатические параметры, а также почвы, растительность для каждого водосбора были определены по картам [1, 5].

Антропогенные факторы, которые, в последние, годы по значимости становятся сопоставимыми с природными; влияют на химический состав вод как в результате непосредственного сброса сточных вод и неорганизованных стоков, так и вследствие глобальных изменений окружающей среды и климата. Несмотря на то, что озера были удалены от прямого влияния каких-либо источников загрязнения, преобразования водосборов могут происходить вследствие общехозяйственной деятельности человека. Косвенным критерием ее интенсивности в какой-то степени может стать показатель плотности населения, отражая сельскохозяйственное и промышленное развитие того или иного региона. Исходя из этого

очевидного положения, численными показателями влияния деятельности человека на водные системы в региональном аспекте также могут служить объемы выпадения антропогенной S и N на водосборы, как следствие их выбросов в атмосферу энергетическими и промышленными предприятиями, местными котельными и частным сектором.

Для оценки влияния общерегионального (глобального) уровня антропогенного воздействия на химическую композицию вод были использованы следующие параметры: 1) плотность населения  $P_n$ , чел/км<sup>2</sup>, которая была определена на основе работ [1, 5]; 2) среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленной серы  $SO_4dep$ , мг/м<sup>2</sup>год, окисленного азота  $NO_3dep$ , мг/м<sup>2</sup>год, и восстановленного азота  $NH_4dep$ , мг/м<sup>2</sup>год. Выпадения серы и азота определены по расчетным картам ЕМЕП [99].

Определенные для каждого водосбора исследованных озер морфометрические, климатические, литогенные и антропогенные параметры приведены в таблице 2.2.

## 2.2. Особенности формирования химического состава вод озер природных зон

### Тундра и лесотундра.

Низкая минерализация вод и олиготрофный характер озер этих зон обусловлены преимущественным атмосферным их питанием, развитием здесь устойчивых к химическому выветриванию геологических формаций (габбро-чарнокитовая, чарнокит-гранитовая и сланцево-гнейсовые), тонким почвенным покровом (тундровыми глеевыми и тундровыми подбурами, местами болотно-торфяными и торфяно-глеевыми) и слабо развитой растительностью (мохово-лишайниковая, ерничко-кустарниковая и лесотундровые березняки). Класс геохимического ландшафта H-Fe II рода с дефицитом в ландшафте O, N, P, K, Ca; и воды озер имеют от кислой до нейтральной реакцию pH (4.7-6.9).

Грубообломочная остаточная кора выветривания с высокой твердостью пород ( $T_v = 5.9$  см. таблицу 2.2) определяет низкие содержания основных ионов (таблица 2.3), особенно Ca; по минерализации озера – ультрапресные.

По химическому составу воды хлоридно-натриевые (94% озер зон) II, III и IV типов, что связано с атмосферным питанием и влиянием Баренцева моря. Содержание солей морского происхождения повышается в прибрежной тундровой зоне (таблица 2.3), содержания Cl<sup>-</sup> составляет 24.5 %-экв, Na<sup>+</sup> – 27.2 %-экв (рисунок 2.1). Формирование не характерного для Cl-Na вод IV типа (лишь 6% озер) происходит в малых озерах ( $F_o < 0.1$  км<sup>2</sup>) с небольшой площадью водосбора ( $F_v < 1.5$  км<sup>2</sup>) на подстилающих породах гранитного состава ( $K_{гп} < 0,18$ ) и значительной степенью заболоченности территории ( $C_v > 120^{\circ}Pt-Co$ ,  $A^n > 20$  %-экв), что приводит к крайне кислой реакции pH (~ 4.7) и отсутствию гидрокарбонатов. По ландшафтным

характеристикам эти озера близки к верховым болотам, они расположены на высоте Н 280 м абс. над уровнем моря.

Следует отметить наличие сульфатно-натриевых озер (3 %) II типа, в водах которых сульфаты имеют преимущественно техногенную природу. Несмотря на то, что в рассмотрение включали озера, отдаленные от индустриальных центров (> 50 км от медно-никелевых плавилен, 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 этой зоне [48].

Наряду с низким содержанием P, и особенно фосфатов, воды озер этих зон характеризуются низкими концентрациями N и его форм (таблица 2.4). Исходя из содержания органического вещества и биогенных элементов, можно сделать заключение о низком трофическом статусе озер (распространены ультраолиготрофные или дистрофные озера с высокой цветностью вод). Оценка трофического статуса основана на содержании общего фосфора в осенний период исходя из классификации, предложенной в [187].

Содержание микроэлементов в озерах тундровой зоны относительно низкое (с доминированием типоморфного Al). В целом для зоны лесотундры содержание Fe, Mn, Al низкое (таблица 2.5), однако в лесотундровых заболоченных ландшафтах отмечаются озера с высокой цветностью вод (до 260°Pt-Co), содержание основных микроэлементов в воде которых увеличивается, как следствие процессов оглеения. Более детально распределение элементов в различных типах озер будет рассмотрено в главе 5.

### Тайга.

При анализе данных в зоне тайги было выделено три подзоны: северная, средняя и южная. Вариабельность показателей химического состава вод озер в северной тайге увеличивается по сравнению с зоной тундры, что объясняется в первую очередь разнообразием геологического строения этой территории, которое представлено здесь щелочными и нефелиновыми сиенитами, базальтовой трапповой, терригенно-диабазовой, диорит-чарнокитовой, гранодиорит-гранитовой, мигматит-гранитовой, сланцево-гнейсовой и гнейсовой формациями. Также широкий диапазон химического состава вод определяется распространением различных типов почв (глееподзолистые и подзолы иллювиально-железисто-гумусовые, местами болотно-торфяные и торфяно-глеевые, горно-тундровые), растительностью древесных пород (еловые и сосновые леса), геохимических классов ландшафтов (Н, Н-Fe II рода и Н-Fe I и II родов с дефицитом в них O, N, P, K, Ca, а для I рода и Co, Cu, J и F).

Таблица 2.2. Средние величины климатических, литогенных, морфометрических и антропогенных факторов для исследованных озер по природным зонам.

Природные зоны	О	И	$\Sigma t > 10^\circ\text{C}$	Тв	Кгп	Н, м абс.	Кл	Кб	Пн, человек/км <sup>2</sup>	SO <sub>4</sub> dep	NO <sub>3</sub> dep	NH <sub>4</sub> dep,
	мм/год						%					
Тундра	300	250	400	5.86	0.29	126	13	10	6	610	76	3
Лесотундра	350	300	500	5.86	0.29	204	22	12	5	490	67	5
Северная тайга	400	350	750	5.64	0.25	155	59	18	3	500	73	19
Средняя тайга	500	400	1300	5.70	0.16	103	74	11	9	460	160	84
Южная тайга	590	500	1500	3.64	0.96	224	45	39	1	510	221	125
Смешанных лесов	600	550	1700	3.23	0.59	188	63	17	20	500	302	197
Широколиственных лесов	550	600	2300	3.63	0.50	154	58	11	56	725	413	447
Лесостепь	450	650	2500	3.49	1.21	99	40	0	34	490	286	250
Степь	400	700	2600	2.81	1.35	30	15	4	17	480	250	225
Полупустыня и пустыня	250	800	3000	3.99	0.78	50	0	0	1	150	200	150

Таблица 2.3. Основные ионы и рН в озерах различных природных зон (числитель – среднее значение (жирный шрифт) и среднеквадратичное отклонение, знаменатель – пределы содержания, прочерк – отсутствие данных).

Природные зоны	n	рН	$\chi$ , мкСм/см	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Alk	A <sup>n-*</sup>
				мг/л							мкг-экв/л
Тундра	14	<b>6.53</b> ±0.22 6.15-6.86	<b>34.9</b> ±7.64 26.0-55.4	<b>1.08</b> ±0.47 0.44-2.11	<b>0.79</b> ±0.20 0.5-1.39	<b>4.33</b> ±1.21 2.88-6.59	<b>0.34</b> ±0.11 0.21-0.67	<b>3.50</b> ±1.18 2.04-6.16	<b>6.37</b> ±2.00 4.20-10.2	<b>53.1</b> ±23.1 25-99	<b>12.6</b> ±5.35 6.69-22.0
Лесотундра	21	<b>6.26</b> ±0.62 4.65-6.86	<b>27.1</b> ±9.11 16.0-54.1	<b>1.16</b> ±0.55 0.21-2.65	<b>0.66</b> ±0.21 0.26-1.09	<b>2.99</b> ±1.38 1.41-8.0	<b>0.31</b> ±0.15 0.08-0.69	<b>2.39</b> ±1.24 0.78-6.12	<b>4.05</b> ±2.15 1.67-11.5	<b>61.1</b> ±35.0 0-138	<b>31.7</b> ±23.2 5.47-86.3
Северная тайга	72	<b>6.65</b> ±0.73 4.15-7.51	<b>29.5</b> ±14.4 7.9-96.7	<b>2.24</b> ±1.23 0.18-5.85	<b>0.83</b> ±0.50 0.07-3.40	<b>2.18</b> ±1.61 0.42-22.1	<b>0.61</b> ±0.48 0.08-2.50	<b>2.54</b> ±1.01 0.64-6.44	<b>1.36</b> ±0.98 0.24-6.0	<b>175</b> ±135 0-694	<b>29.8</b> ±20.0 0.98-114
Средняя тайга	84	<b>6.71</b> ±0.34 5.72-7.60	<b>34.8</b> ±15.7 12.9-117	<b>2.87</b> ±1.45 0.91-9.58	<b>1.14</b> ±0.55 0.24-2.94	<b>2.00</b> ±1.18 0.72-9.05	<b>0.81</b> ±0.47 0.36-3.67	<b>3.62</b> ±2.40 0.87-9.63	<b>1.50</b> ±1.77 0.39-13.5	<b>190</b> ±102 15.0-558	<b>41.2</b> ±18.5 7.45-117
Южная тайга	6	<b>5.88</b> ±1.02 4.90-7.50	<b>57.8</b> ±56.1 24.0-169	<b>5.61</b> ±4.27 2.40-13.6	<b>3.45</b> ±5.05 0.49-13.6	<b>0.62</b> ±0.17 0.40-0.90	<b>0.30</b> ±0.03 0.25-0.35	<b>1.49</b> ±0.54 0.69-2.25	<b>1.11</b> ±0.26 0.80-1.60	<b>538</b> ±623 141-1774	<b>53.6</b> ±29.8 30.2-96.3
Смешанных лесов	53	<b>7.33</b> ±0.62 4.72-8.45	<b>131</b> ±74.0 14.2-330	<b>21.2</b> ±13.0 3.31-50.0	<b>3.77</b> ±2.32 0.60-12.0	<b>2.70</b> ±2.47 0.70-14.1	<b>1.30</b> ±1.52 0.18-8.10	<b>5.67</b> ±4.71 0.53-21.0	<b>3.16</b> ±4.00 0.44-24.0	<b>1260</b> ±725 50.0-2900	<b>49.3</b> ±24.9 15.3-151
Широколистных лесов	8	<b>6.31</b> ±0.93 4.47-7.39	<b>164</b> ±109 37.0-317	<b>30.8</b> ±20.8 8.0-68.0	<b>6.00</b> ±4.48 1.20-14.4	<b>1.36</b> ±0.94 0.6-3.2	<b>0.79</b> ±0.47 0.1-1.5	<b>16.4</b> ±12.2 5.3-42.2	<b>6.53</b> ±6.59 1.4-17.6	<b>1519</b> ±1052 250-3050	<b>36.7</b> ±26.8 12.2-81.2
Лесостепь	14	<b>7.89</b> ±0.80 6.78-9.55	<b>426</b> ±320 86.1-1072	<b>43.9</b> ±40.4 14-132	<b>14.2</b> ±9.25 1.2-31.2	<b>37.4</b> ±32.1 1.4-103	<b>5.63</b> ±5.95 1.3-23	<b>71.8</b> ±80.1 10-259	<b>36.3</b> ±37.1 0-119	<b>2086</b> ±1003 500-3800	<b>36.2</b> ±21.3 11.8-91.1
Степь	4	<b>9.26</b> ±0.35 8.86-9.66	<b>780</b> ±183 537-936	<b>23</b> ±6.22 18-32	<b>41.1</b> ±23.9 19.2-74.4	<b>92.3</b> ±17.9 76-115	<b>7.83</b> ±5.16 2.9-15	<b>26.4</b> ±14.8 12-47	<b>40</b> ±9.24 32-48	<b>6925</b> ±1873 4500-8500	<b>144</b> ±99.0 31.6-271
Полупустыня и пустыня	4	<b>7.74</b> ±0.19 7.48-7.90	<b>7417</b> ±5004 3706-14783	<b>306</b> ±193 196-593	<b>150</b> ±99.4 88.8-299	<b>825</b> ±573 336-1667	<b>21.6</b> ±4.5 17.6-28.0	<b>1284</b> ±586 767-2112	<b>1172</b> ±1036 454-2708	<b>3528</b> ±1582 2400-5861	-

\* - органический анион.

Таблица 2.4. Цветность, органическое вещество и биогенные элементы в озерах различных природных зон (числитель – среднее значение (жирный шрифт) и среднеквадратичное отклонение, знаменатель – пределы содержания, прочерк – отсутствие данных).

Природные зоны	n	Цв, °Pt-Co	ТОС, мгС/л	TP	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	TN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Si, мг/л
Тундра	14	<b>17.0±8.46</b> 7-31	<b>4.22±1.00</b> 3.09-5.95	<b>3.9±2.0</b> 1-9	<b>0</b>	<b>119±63.4</b> 48-310	<b>8.9±5.2</b> 1-20	<b>4.6±4.4</b> 1-15	<b>1.00±0.54</b> 0.17-2.13
Лесотундра	21	<b>69.6±80.0</b> 4-266	<b>7.80±4.41</b> 2.83-18.4	<b>8.7±9.4</b> 2-46	<b>1.0±1.9</b> 0-7	<b>185±82.0</b> 72-386	<b>11.0±7.6</b> 1-27	<b>2.2±1.5</b> 1-7	<b>1.58±1.00</b> 0.10-3.95
Северная тайга	72	<b>45.8±56.9</b> 0-320	<b>7.41±3.86</b> 1.61-24.3	<b>7.8±8.1</b> 1-54	<b>1.1±4.0</b> 0-34	<b>207±95.9</b> 57-477	<b>14.2±15.1</b> 1-85	<b>20.2±66.9</b> 0-480	<b>2.62±1.59</b> 0.03-7.07
Средняя тайга	84	<b>57.7±35.2</b> 4-202	<b>9.53±3.58</b> 3.25-24.9	<b>22.4±22.6</b> 4-142	<b>3.2±6.3</b> 0-35	<b>366±219</b> 108-1290	<b>47.9±91.4</b> 1-690	<b>8.2±13.9</b> 1-70	<b>1.67±1.65</b> 0.06-13.1
Южная тайга	5	-	<b>12.0±5.90</b> 7.42-20.5	-	-	-	-	-	<b>0.38±0.49</b> 0.001-1.20
Смешанных лесов	49	<b>49.5±27.9</b> 8-156	<b>11.1±4.96</b> 4.76-32.2	<b>35.5±35.0</b> 8-179	<b>6.2±8.1</b> 1-35	<b>1045±839</b> 295-3940	<b>206±180</b> 1-740	<b>69.4±84.8</b> 1-289	<b>1.15±1.23</b> 0.05-5.84
Широколистных лесов	8	<b>57.1±68.0</b> 25-225	<b>8.77±5.10</b> 4.19-17.4	<b>69.8±67.7</b> 26-232	<b>35.0±79.8</b> 1-232	-	<b>1161±1768</b> 170-5440	<b>183±66.3</b> 70-260	<b>0.54±0.63</b> 0.11-2.00
Лесостепь	14	<b>28.7±28.1</b> 10-120	<b>8.61±4.08</b> 4.10-19.4	<b>47.3±63.1</b> 12-257	<b>28.5±66.2</b> 1-256	<b>1214±735</b> 480-2910	<b>571±382</b> 180-1610	<b>111±49.4</b> 20-220	<b>0.76±0.99</b> 0.06-3.38
Степь	4	<b>38±18.5</b> 25-65	<b>30.8±20.7</b> 7.68-57.7	<b>72.0±28.2</b> 49-109	<b>18.8±16.5</b> 7-42	<b>2173±396</b> 1820-2720	<b>723±235</b> 570-1070	<b>135±23.8</b> 100-150	<b>8.27±1.25</b> 7.39-9.15
Полупустыня и пустыня	4	-	-	-	<b>448±835</b> 0-1700	-	<b>2350±4633</b> 20-9300	<b>900±461</b> 560-1580	<b>0.38±0.12</b> 0.29-0.52

Таблица 2.5. Содержание микроэлементов, мкг/л, в озерах различных природных зон (числитель – среднее значение (жирный шрифт) и среднеквадратичное отклонение, знаменатель – пределы содержания, прочерк – отсутствие данных).

Природные зоны	n	Sr	Al	Fe	Mn	Cr	Cu	Ni	Zn	Cd	Co	Pb	As
Тундра	14	<b>11.4±5.3</b> 5.7-75	<b>13.6±9.1</b> 6.6-42.5	<b>11.2±6.6</b> 1.5-25.4	<b>1.2±0.7</b> 0.4-2.4	<b>0.19±0.11</b> <0.05-0.49	<b>0.6±0.4</b> 0.2-1.3	<b>1.9±2.0</b> <0.2-5.5	<b>1.0±0.2</b> 0.5-1.3	<b>0.15±0.06</b> <0.05-0.21	<b>&lt;0.2</b>	<b>&lt;0.5</b>	-
Лесотундра	21	<b>11.4±5.0</b> 4.2-20	<b>16.3±9.5</b> 3.5-36.6	<b>42.7±48.6</b> 6.0-205	<b>4.0±5.0</b> 0.2-18.0	<b>0.18±0.07</b> <0.05-0.31	<b>0.9±0.6</b> 0.3-2.9	<b>1.0±0.8</b> <0.2-2.8	<b>1.4±1.3</b> 0.2-4.7	<b>0.10±0.04</b> <0.05-0.17	<b>&lt;0.2</b> <0.2-0.3	<b>&lt;0.5</b> <0.5-0.6	-
Северная тайга	72	<b>29.8±32.8</b> 2-186	<b>14.9±14.0</b> 0.8-82.6	<b>47.9±71.7</b> 1.0-496	<b>6.1±6.8</b> 0.3-37.8	<b>0.22±0.18</b> <0.05-1.27	<b>0.8±0.7</b> 0.2-4.4	<b>0.9±0.9</b> <0.2-4.8	<b>1.1±1.0</b> 0.2-5.5	<b>&lt;0.05</b> мак 0.13	<b>&lt;0.2</b>	<b>&lt;0.5</b>	-
Средняя тайга	84	<b>29.2±14.6</b> 10.0-90.0	<b>23.2±29.6</b> 1.7-238	<b>119±152</b> 7.2-1129	<b>18.2±14.7</b> 1.3-94.0	<b>0.24±0.13</b> <0.05-0.68	<b>0.7±0.4</b> 0.2-1.7	<b>0.6±0.4</b> <0.2-2.8	<b>1.2±0.8</b> 0.2-4.1	<b>0.07±0.03</b> <0.05-0.2	<b>0.20±0.02</b> <0.2-0.3	<b>0.5±0.1</b> <0.5-1.1	<b>0.78±0.49</b> <0.5-3.90
Южная тайга	5	<b>5.5±3.8</b> 2.2-12.0	<b>129±70.0</b> 42.3-206	<b>144±71.5</b> 73.1-237	<b>22.4±17.5</b> 2.0-38.8	<b>2.18±2.46</b> 0.83-6.56	<b>3.1±1.8</b> 1.4-6.0	<b>5.7±3.2</b> 2.1-9.2	<b>6.2±2.8</b> 2.5-10.3	<b>0.10±0.08</b> <0.02-0.21	<b>0.20±0.11</b> 0.09-0.32	<b>0.7±0.5</b> <0.1-1.2	<b>0.29±0.03</b> 0.26-0.34
Смешанных лесов	48	<b>53.3±39.3</b> 1.6-197	<b>13.0±25.4</b> 0.5-165	<b>65.6±76.7</b> 4.1-376	<b>23.3±27.7</b> 0.1-144	<b>0.65±1.12</b> <0.05-6.58	<b>1.1±2.2</b> <0.5-15.6	<b>1.0±2.3</b> <0.5-15.6	<b>2.6±3.7</b> <1-17.4	<b>0.09±0.25</b> <0.02-1.77	<b>0.18±0.08</b> <0.05-0.60	<b>0.5±0.3</b> <0.1-1.8	<b>0.70±0.57</b> 0.10-3.40
Широколистных лесов	8	<b>138±145</b> 18.3-417	<b>6.8±7.4</b> <0.5-21.5	<b>256±101</b> 79.2-390	<b>19.4±23.1</b> 4.3-71.6	<b>0.89±0.34</b> 0.31-1.30	<b>0.8±0.6</b> <0.5-2.1	<b>0.9±0.6</b> <0.5-1.8	<b>4.9±6.7</b> <1-20.2	<b>0.04±0.03</b> <0.02-0.11	<b>0.16±0.07</b> <0.05-0.27	<b>1.5±1.0</b> 0.3-3.3	<b>0.66±0.36</b> 0.16-1.29
Лесостепь	10	<b>90.3±72.2</b> 21.7-249	<b>14.6±12.5</b> <0.5-35.8	<b>72.8±82.1</b> <20-232	<b>3.2±5.3</b> 0.1-17.7	<b>3.56±6.95</b> 0.58-23.3	<b>1.5±1.7</b> <0.5-5.5	<b>3.9±5.8</b> <0.5-19.8	<b>6.5±5.5</b> <1-17.7	<b>0.83±2.38</b> <0.02-7.60	<b>0.11±0.13</b> <0.05-0.46	<b>1.0±1.6</b> <0.1-4.2	<b>0.95±0.59</b> 0.23-2.09
Степь	2	<b>163</b> 78.8-247	<b>&lt;0.5</b>	<b>&lt;20</b>	<b>1.3</b> 1.2-1.5	<b>6.61</b> 6.43-6.78	<b>2.3</b> 1.0-3.7	<b>1.8</b> <0.5-3.5	<b>3.3</b> 1.4-5.1	<b>&lt;0.02</b>	<b>&lt;0.05</b>	<b>&lt;0.1</b>	<b>1.94</b> 1.24-2.64
Полупустыня и пустыня	3	<b>2336</b> 1828-2865	<b>69.4</b> 19.9-107	<b>149</b> 99.0-224	<b>11.9</b> 10.5-13.6	<b>1.89</b> 1.44-2.76	<b>7.6</b> 3.6-13.3	<b>5.3</b> 4.4-5.8	<b>18.1</b> 10.1-28.5	<b>0.06</b> <0.02-0.13	<b>0.88</b> 0.63-1.26	<b>1.7</b> 1.2-1.9	<b>6.32</b> 2.64-12.1

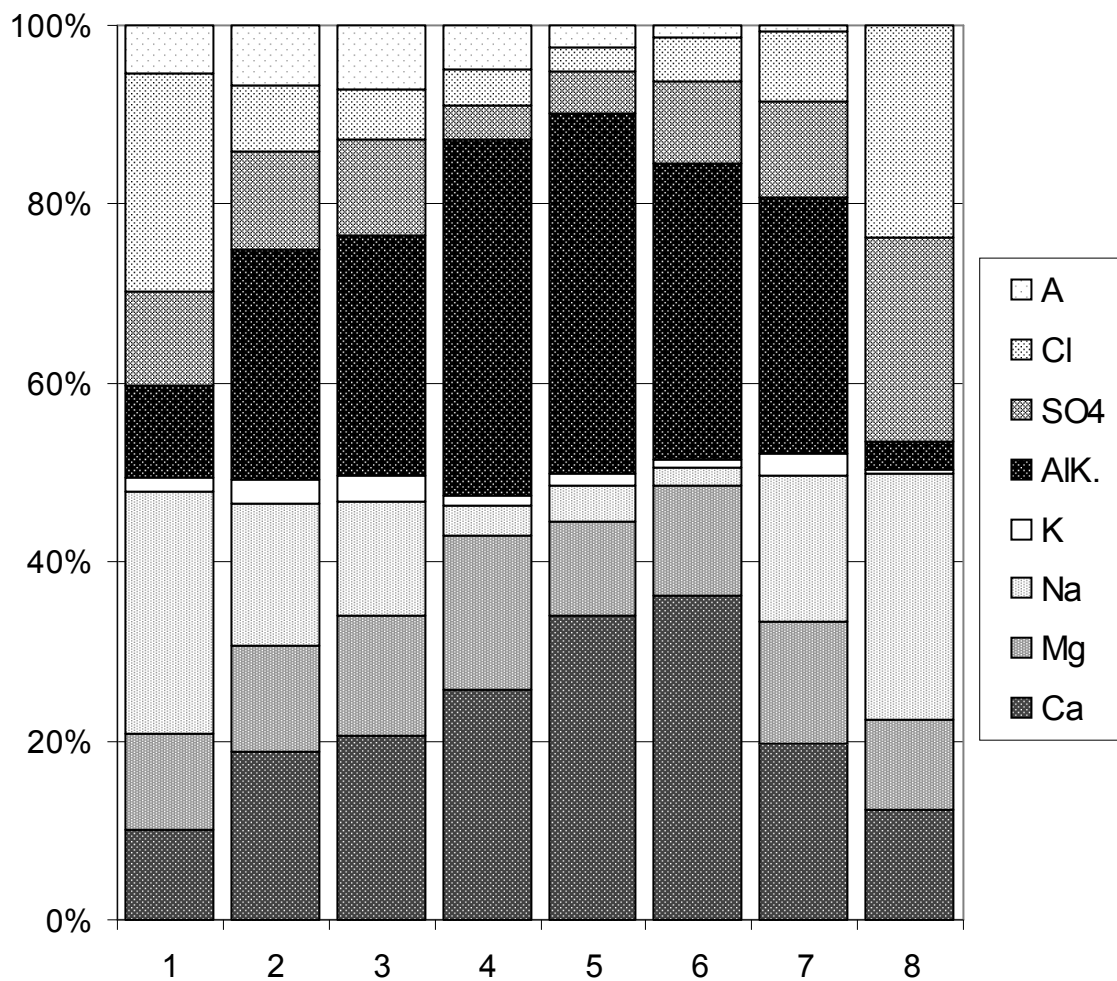


Рисунок 2.1. Ионная композиция вод озер, %-экв., по природным зонам: 1 – тундра и лесотундра, 2 – северная, 3 – средняя и 4 – южная тайга, 5 – смешанный и 6 – широколиственный леса, 7 – лесостепь и степь, 8 – полупустыня и пустыня (А – органический анион).

По минерализации в зоне северной тайги преобладают ультрапресные воды. Вследствие удаления от Баренцева моря уменьшается влияние морских аэрозолей, поэтому доля хлора в ионной композиции в среднем уменьшается (до 7,4%-экв.). Однако 6% озер зоны Cl-Na и все они относятся к IV типу, параметры (литология, морфометрия, заболоченность) которых те же, что и в озерах Cl-Na-IV зоны лесотундры.

В основном (83%) озера гидрокарбонатные, что указывает на значимую роль биологических процессов в формировании химического состава вод. По сравнению с зонами тундры и лесотундры возрастает доля Ca в ионной композиции в среднем до 19%-экв (рисунок 2.1). Распространение группы кальциевых озер I, II и III типов (61% озер) как правило



приурочено к сланцево-гнейсовым амфиболитовой фации и базальтовым породам, тогда как группы натриевых озер I, II и III типов (18% озер) – преимущественно к гранитным породам. Присутствие серпентинитов в породах водосборов отдельных озер (4 %) возможно способствует формированию магниевых вод (С-Mg II и III типов). Отметим, что для гидрокарбонатных вод от I к III типу уменьшается электропроводность (с 36-97 до 18-29 мкСм/см), уменьшается рН (с 7 до 6.5), растет цветность вод (с 0-40 до 100-320°Pt-Co); особенно сильно процессы гумификации развиты в С-Na-III водах, формированию которых способствует задержание Ca и Mg гуматами почв, тогда как С-Na-I воды формируются в условиях, характерных для эллювиальных ландшафтов (Н~180 м).

Достаточно значима доля сульфатных озер (11%): S-Na II и IV типов, которые приурочены к водосборам Хибинских гор и Ловозерских тундр, сложенным щелочными сиенитами, а также S-Ca II и IV типов, водосборы которых, как правило, сложены гнейсами. Повышение содержания сульфатов наряду с низкой цветностью (<20°Pt-Co) и значениями рН (4.9-6.0) указывают на антропогенное закисление вод, обусловленное региональным и трансграничным переносами техногенных сульфатов. Здесь сказывается влияние выбросов SO<sub>2</sub> от комбинатов «Печенганикель» и «Североникель».

В большинстве случаев озера северной тайги дистрофны и олиготрофны, с низкими концентрациями P и N. В этой зоне повышается роль лесных массивов в процессах формирования вод: Кл увеличивается в среднем до 59% (таблица 2.2). Поэтому, наряду с озерами, имеющими близкие концентрации органического вещества и биогенных элементов с таковыми в лесотундровой и тундровой зонах, чаще встречаются озера с повышенным содержанием биодоступных форм P и N. Увеличение содержания биогенных элементов наблюдается преимущественно в озерах С-Ca-I и С-Na-I, причем в содовых озерах наблюдаются аномально высокие для зоны концентрации нитратов, которые, скорее всего, обусловлены антропогенными факторами.

Распределение микроэлементов, в воде озер этой зоны, в целом близко к таковому в зоне лесотундры (таблица 2.5). Однако в сульфатных закисленных озерах интенсивность миграции Ni возрастает. Никель, преимущественно, имеет аэротехногенную природу, как следствие повышения регионального фона по этому элементу из-за выбросов медно-никелевых плавлен на Кольском Севере.

В озерах с заболоченными водосборами (Цв>100°Pt-Co) процессы оглеения сопряжены с аэротехногенным влиянием металлов и кислот, которые усиливают кислотное выщелачивание элементов, поэтому водные системы наряду с Fe, Mn и Al обогащены Ni, Cu, Zn и Cr.

Наиболее продуктивные озера для данной зоны, соответствующие мезотрофному состоянию (ТР>10 мкг/л), приурочены к южным ее границам. Здесь уменьшается выпадение

металлов и техногенных кислот, влияющих на концентрации Ni, Cu и Zn. К тому же играют более значимую роль лесные массивы как барьеры на пути миграции элементов, а также, возможно, увеличивается биопоглощение элементов в продукционных процессах.

В зоне средней тайги распространены диорит-чарнокитовая, чарнокит-гранитовая, мигматит-гранитовая, джеспелитовая, гнейсовая и сланцево гнейсовая формации. Почвы этой зоны отличаются разнообразием: в северной части – глееподзолистые и подзолы иллювиально-железисто-гумусовые, болотно-подзолистые и торфяно- и торфянисто-глеевые, в южной – подзолистые и подзолы иллювиально-гумусово-железистые, буро-таежные. Древесная растительность представлена сосновыми лесами. Геохимические классы ландшафтов те же, что и северной тайге: Н, Н-Fe I и II родов и Н-Fe II рода с дефицитом О, N, P, K, Ca, Mg, Na, Co, Cu, J и F.

Воды озер по минерализации – ультрапресные, единичные озера – малой минерализации. По гидрохимическому составу воды гидрокарбонатные (92% озер), причем уже 85% озер С-Са I, II и III типов, только 6% С-Na I и II типов и 1% С-Mg-I. Обеднение вод Са вследствие его задержания на заболоченной водосборной территории, характерное для III типа вод, в этой зоне развито и для I и II типов С-Na вод, что является важным условием их формирования.

Около 6% озер составляют озера сульфатного класса, их расположение приурочено к южной части зоны, где увеличивается плотность населения и повышаются атмосферные выпадения кислотообразующих веществ – сульфатов и нитратов. Воды сульфатного класса возможно формируются вследствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными техногенными кислотами. Alk в этих озерах составляет < 14 %-экв, при содержании сульфатов > 20 %-экв.

Хотя в этой зоне породы кислого и среднего составов и геохимический класс в ней кислый и кислый глеевый, рН вод озер в отличие от северной тайги лежит в менее широком диапазоне (5.7-7.6) и нет озер с очень его низкими значениями. В этой зоне возрастает количество озер с более высоким содержанием Р. Рост положительных температур способствует увеличению числа более продуктивных озер из обследованных: 50% озер – мезотрофные (ТР 10-35 мкг/л) и 15.5% - эвтрофные (ТР>35 мкг/л). Повышение уровня трофии озер, как правило, сопровождается подщелачиванием вод. Азот присутствует в основном в органической форме, что указывает на быстрое поглощение нитратов как биодоступной формы в продукционных процессах на водосборе и в водоеме.

Распределение и концентрации основных микроэлементов зависят от типа вод. В высокоцветных озерах ( $Цв > 100^{\circ}Pt-Co$ ) процессы оглеения сопровождаются в этой зоне более

интенсивным выносом Fe, Mn и Al, а также обогащения вод рядом микроэлементов, включая их лабильные формы. Для эфтрофных озер ( $TP > 35 \text{ мкг/л}$ ) характерна большая, чем в северной тайге, гумификация почв и как следствие интенсивная миграция Mn и Fe.

В геологическом строении южной тайги происходит переход от осадочно-вулканогенных, магматических и метаморфических пород щитов и кристаллических массивов (Кольский п-ов и Карелия) к осадочным породам платформенных чехлов, в частности локальная группа исследованных озер приурочена к заболоченным ландшафтам, в районе распространения карбонатной формации (каменноугольные отложения) в карбонатно-галогенном и карбонатном структурно-формационном комплексе СФК, а по почвам – на границе подзолистых, подзолов иллювиально-гумусово-железистых и дерново-подзолистых, дерново-подзолистых железистых, в растительности преобладают еловые леса. Геохимический класс ландшафта кислый I рода с дефицитом N, P, K, Ca, Na, Co, Cu, J и F.

По минерализации озера распределяются от ультрапресных до маломинерализованных. В ионной композиции происходят существенные изменения вследствие смены слагающих водосборы пород. По сравнению с озерами средней тайги (рисунок 2.1) увеличивается доля  $\text{Ca}^{2+}$  (с 20 до 26 %-экв) и  $\text{Mg}^{2+}$  (с 13 до 17 %-экв), Alk возрастает с 27 до 40 %-экв. На этом фоне уменьшаются относительные содержания практически отсутствующих в карбонатных породах  $\text{Na}^+$  (с 13 до 3 %-экв),  $\text{K}^+$  (с 3 до 1 %-экв), Cl<sup>-</sup> (с 6 до 4 %-экв) и особенно  $\text{SO}_4^{2-}$  (с 11 до 4 %-экв). По химическому составу вод озера относятся к гидрокарбонатно-кальциевым II и III типов, хотя отмечено и наличие магниевых озер.

Отсутствие данных по содержанию биогенных элементов не дает возможности судить о трофическом статусе озер. По содержанию кремния, максимальной степени заболоченности водосборов (таблица 2.2) и распределению микроэлементов, в котором доминирующее положение занимают Fe, Al и Mn, косвенно можно заключить, что значимый вклад в формирование химического состава вод вносит поступление кислых болотных вод (в среднем pH вод озер 5.9), поэтому органическое вещество этих озер имеет гумусовую природу.

#### Зона смешанных и широколиственных лесов.

Условия формирования вод зоны смешанных лесов по физико-географическим условиям сходны с южной тайгой, но обследованные озера охватывают более разнообразную в геологическом отношении территорию: карбонатная формация (каменноугольные и девонские отложения) в карбонатно-галогенном и карбонатном СФК, песчанниковая, глинисто-песчанниковая (юрские и девонские) в терригенном СФК, угленосная (девонские) в угленосном и терригенном СФК. В растительности появляются широколиственные породы. Геохимические

классы ландшафтов представлены Н-Са I и II (Валдайская возвышенность) родов с недостатком N, P, K, Ca, Co, Cu, F и H, H-Fe I рода помимо перечисленных элементов имеют в дефиците также O, Mg, Na и J.

Воды озер в среднем маломинерализованные, ионная композиция сохраняет тот же характер, что и в южной тайге, Alk составляют 40 %-экв, доля кальция – 34 %-экв и, соответственно, 92 % озер С-Са I, II и III типов, 2% С-Mg-II. Группа натриевых озер, как и в южной тайге, отсутствует. Все гидрокарбонатные озера с нейтральной реакцией среды (рН~7.5). Если для I типа характерно превалирование интенсивности биологических процессов в самих озерах, то при переходе к III типу она смешается на водосбор. Так в озерах I типа по сравнению с озерами III типа большие содержания TP, Si, гидрокарбонатов, но меньше нитратного, аммонийного и общего азота, а также меньшая цветность вод.

Согласно концентрации TP, по трофическому статусу озера можно распределить: 2% - олиготрофные, 67 - мезотрофные, 27 - эвтрофные и 4% - гипертрофные.

Вместе с тем, встречается небольшое количество (6%) ультрапресных сульфатных озер (S-Са II и III типов), формирование которых происходит при стечении двух основных факторов: во-первых, подстилающие песчанистые породы вследствие их крайне низкой насыщенности основаниями (Кгп 0.16) обеспечивают низкую минерализацию ( $\chi \sim 23$  мкСм/см) и буферную емкость; во-вторых, высокое выпадение техногенных сульфатов ( $SO_4 \text{dep } 600-650 \text{ мгS/м}^2 \text{год}$ ) приводит к их доминированию в анионном составе (24 %-экв). Сульфатное выщелачивание, кислая и слабокислая среда вод этих озер (рН 4.7-6.5) способствуют активизации помимо Fe, Al и Zn, также и других элементов – Cr и Ni.

Для единичных высокоцветных озер характерны концентрации микроэлементов ниже средних для зоны (за исключением Al), а также по сравнению с аналогичными озерами более высоких широт (за исключением Fe и Al).

Развитие трофности озер сопряжено с выносом Mn, Fe и Sr вследствие увеличения гумификации на водосборах, о чем свидетельствует и распределение микроэлементов в озерах с высоким содержанием P, соответствующих эвтрофному состоянию (и средней цветностью вод  $60^\circ \text{Pt-Co}$ ). Увеличение содержания ряда микроэлементов в высокопродуктивных (TP>100 мкг/л) озерах (цветность которых в среднем  $80^\circ \text{Pt-Co}$ ) очевидно обусловлено значительной антропогенной нагрузкой в региональном масштабе, о чем свидетельствуют повышенные концентрации таких элементов, как Pb, As, Al, Cu, и Co, которые менее подвижны в нейтральных и слабощелочных средах.

Геологическое строение зоны широколиственных лесов представлено глинисто-карбонатной формацией (меловые отложения) в карбонатном и галогенно-карбонатном СФК,

опоковой формацией (меловые) в терригенном и угленосном СФК, угленосной формацией (девонские) в угленосном и терригенном СФК; почвы – серые лесные, растительность – липово-дубовые и сосновые с дубом леса. Геохимический класс ландшафта кальциевый II рода (Среднерусская возвышенность) с недостатком N, P, K, частично на границе с кислым и кислым глеевым (Полесские ландшафты).

Воды озер в среднем маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые II и III типов, причем на III тип приходится основное количество озер (88%). Хотя абсолютные содержания сульфатов в воде в этой зоне увеличиваются, их доля в ионной композиции возрастает незначительно – с 5 до 9 %-экв по сравнению с зоной смешанных лесов. Са как типоморфный элемент широколиственных лесов [58] вовлекается в соответствии с балансом ионов в водную миграцию прикислотных нагрузках на водосбор и в значительной степени нейтрализует кислотные выпадения. Поэтому, как таковые сульфатные озера отсутствуют, несмотря на достаточно высокое в этой зоне атмосферное выпадение сульфатов (таблица 2.2). Вместе с тем, в озерах, водосборы которых приурочены к песчанистым породам (опоковая формация), рН вод понижается вследствие низкой кислотонейтрализующей способности вод, формирующихся на данной формации.

Исходя из концентраций в воде озер данной зоны фосфатов и нитратов (таблица 2.4), можно сделать заключение о благоприятных условиях для развития продукционных процессов. Доля озер с показателями, соответствующими высоким ступеням их трофического статуса, здесь высокая: 37% составляют мезотрофные озера, 50 - эвтрофные, 13% - гипертрофные.

В этой зоне отмечено наличие озер высокой Цв, на процессы оглеения в которых указывают высокие концентрации Fe, Mn и Al. В эвтрофных озерах значительно увеличивается лишь миграция Sr. Также как в зоне смешанных лесов гипертрофный характер озер возможно связан с общерегиональной антропогенной нагрузкой, что подтверждается повышением уровней содержания ряда опасных элементов, в частности Pb, Zn и As. Следует отметить, что высокие содержания Fe во всех озерах могут быть связаны с богатыми Fe песчанистыми меловыми и глинистыми девонскими отложениями.

Лесостепь, степь, полупустыни и пустыни.

Лесостепная зона представлена песчано-глинистой формацией (палеоген) в терригенном и угленосном СФК и глинисто-песчано-карбонатной формацией (пермские отложения) в карбонатном и галогенно-карбонатном СФК; степная – глинисто-карбонатной (неоген) в карбонатном и галогенно-карбонатном СФК. В этих зонах распространены выщелоченные и оподзоленные, типичные и южные черноземы. Растительность представлена сосново-степными лесами и разнотравьем. Геохимический класс ландшафта кальциевый I и II (Приволжская возвышенность) родов с недостатком H<sub>2</sub>O, N, P, K.

В лесостепной зоне воды озер по концентрации солей отличаются высокой вариабельностью. При значительном снижении атмосферного питания на минерализацию вод оказывают влияние грунтовые воды. Поэтому на возвышенности при их сравнительно глубоком залегании воды озера по концентрации солей маломинерализованные, а на низменности - среднеминерализованные, тогда как на низменных территориях степной зоны озера имеют повышенную минерализацию.

Главная климатическая особенность лесостепной и степной зон – превышение испарения над осадками, поэтому в формировании химического состава вод начинают играть роль испарительная концентрация элементов в озерах и осаждение труднорастворимых солей Са. При близком залегании грунтовых вод указанные процессы происходят и на водосборах, способствуя засолению ландшафтов в сухие периоды и усиленному выносу в озера легкорастворимых солей при их рассолении в периоды дождей. Поэтому, как видно из рисунка 2.1, по сравнению с зонами лесов в ионной композиции снижается доля Са (20 %-экв) и Alk (29 %-экв) и возрастает доля более подвижных водных мигрантов Na (16 %-экв) и Cl (8 %-экв).

Гидрокарбонатно-кальциевых озер I, II и III типа всего 44 %, они мало и среднеминерализованные. Сочетание частичного задержания Са на отдельных водосборах вследствие кальциевого засоления и интенсивных биологических процессов в самих озерах приводят к формированию: содовых озер (С-Na-I составляющих 28 %) и гидрокарбонатно-магнеевых озер I типа (С-Mg-I – 11 %). Эти озера эвтрофного и гипертрофного типов, их воды характеризуются щелочной реакцией (рН 8.0-9.0), высокими содержаниями ТОС (до 35.0 мгС/л) и Si (до 9.1 мг/л).

Если исходить из концентраций биогенных элементов в воде, то озера по трофическому уровню уступают таковым в зоне широколиственных лесов, большая их часть (56%) относится к мезотрофным, 33 % - к эвтрофным и 11% - гипертрофным. Концентрации биодоступных форм Р и N ниже вследствие их быстрой утилизации в продукционных процессах в озерах и на водосборе в более теплом климате.

Сульфатные озера (S-Ca-III и S-Na-II, составляющие 17%) в лесостепи и степи в отличие от таковых в более высоких широтах имеют повышенную минерализацию и слабощелочную реакцию среды (рН~7.7); в их формирование существенный вклад вносят не только атмосферное выпадение сульфатов ( $SO_4$ dep 550 мгS/м<sup>2</sup>год), но и выветривание палеогеновых и неогеновых отложений, содержащих много солей и особенно гипса. Сульфатное выщелачивание (выветривание и растворение в том числе гипса) способствует повышению концентрации как Са (~85 вплоть до 116 мг/л), так и микроэлементов: Sr, Fe и Al.

Как и в каждой зоне, здесь распространены и высокоцветные озера. В единичном высокоцветном озере (рН 6.8) также повышаются концентрации большинства микроэлементов, вынос которых в озера может происходить в составе органических лигандов.

В эвтрофных озерах слабощелочная среда активизирует миграционную способность лишь анионогенного As, но снижает катионогенных Al, Mn, Zn, Ni. Такие элементы как Fe, Cd и Pb в воде озер не обнаруживаются, чему способствует, очевидно, и высокая емкость поглощения черноземных почв.

В гипертрофных озерах щелочная среда и биопоглощение приводят к еще большему уменьшению концентраций микроэлементов (помимо Fe, Cd и Pb) и в водах уже отсутствуют Al и Ni.

Геологическая структура в зон полупустынь и пустынь представлена песчано-глинистой формацией (неоген) в терригенном и карбонатно-терригенном СФК, каштановыми солонцеватыми и бурыми пустынно-степными солонцеватыми почвами, полынной растительностью, Ca-Na геохимическим классом ландшафта I рода с недостатком H<sub>2</sub>O, N, P.

Воды озер – высокоминерализованные хлоридно-натриевые и сульфатно-натриевые. На формирование химического состава вод помимо процессов интенсивного засоления оказывают влияние поступление солей с пылью, характерное для Прикаспийской низменности, и непосредственно морских аэрозолей Каспийского моря. Поэтому в ионной композиции доминируют Na (28 %-экв), Cl (24 %-экв) и SO<sub>4</sub> (23 %-экв). В [68] показано, что величина минерализации водных растворов, реагирующих с породами, зависит от величины извлекаемого Cl и для соленосных пород минерализация на 1-2 порядка больше, чем для промытых осадочных несоленосных и тем более для кристаллических пород.

Рост концентраций большинства микроэлементов в озерах полупустынь (таблица 2.5) по сравнению с озерами степей связан именно с подвижностью их хлоридов (с высокой растворимостью). Высокие концентрации Fe и Al также могут быть связаны и с обогащенными ими песчанистыми неогеновыми отложениями, в отличие от глинистых неогеновых (степь).

Влияния возможного потепления климата на формирование химического состава вод.  
Известным фактом является глобальное повышение температуры, наблюдаемое в последние десятилетия [93]. За последнее тридцатилетие отмечается рост положительных аномалий температур на 0,5°C как по земному шару, так и для северного полушария в частности [85]. За период 1976-2006 гг. среднее потепление по России достигло 1,33°C, а годовая сумма осадков увеличилась в среднем 7,2 мм/10 лет с наиболее заметным увеличением весеннего сезона, как, например, для Европейской территории России [57].

Оценкам влияния возможного потепления климата на химический состав вод посвящен ряд работ [79, 166, 169]. Климат может значительно влиять на снижение или увеличение потока катионов с водосбора. Потепление климата может вызывать усиление процессов химического выветривания и увеличение потока основных катионов с водосбора в озера [168, 192], может также усиливать процессы эвапорации, что приводит к концентрированию и засолению водных систем. После длительных периодов засухи, которая возникает в южных регионах при потеплении, накопление солей на водосборе становится опасным явлением при наступлении дождей. В этот период происходит стремительное вымывание солей в водоемы и резкое повышение их концентрации. В бореальных регионах при потеплении и увеличении осадков увеличивается насыщение почв влагой, изменяются процессы адсорбции-десорбции, разложения органических веществ в почвах, что приводит к высвобождению и вымыванию основных катионов (а также возможно металлов) в водотоки. Повышение температуры, выпадений осадков и увеличение повторяемости штормовых ситуаций, наблюдаемое в Англии и западной Скандинавии, связано с вариациями климата последние 15-25 лет [119, 162]. Выпадение морских аэрозолей будет стимулировать процессы засоления водосборов, но в период дождей опасным явлением может быть также пиковое вымывание солей в воды суши после длительных периодов засухи.

Очевидно, что в теплом климате усиливаются продукционные процессы в водоеме и на водосборе, что в конечном итоге ведет к эвтрофированию вод [102]. С другой стороны, процессы на водосборе при потеплении ускоряют рост растений и поглощение элементов питания, процессы окисления и восстановления.

Особое внимание уделяется исследованиям влияния климата на болотные системы, эти исследования концентрируются преимущественно на изучении цикла углерода. С одной стороны, болота являются своеобразными «ловушками» загрязняющих веществ и стабилизаторами круговорота углерода на планете. Но при определенных условиях, например, потеплении климата, могут выступать как источники вторичного загрязнения. В работах [81, 96] показано, что при выпадении сульфатов на обширные болотные территории они восстанавливаются в аноксидных условиях болот и в дальнейшем происходит эмиссия серосодержащих газов, которые в атмосфере вторично окисляются и разносятся на дальние расстояния.

Климатический фактор играет ключевую роль в формировании химического состава вод и структурно-функциональной организации экосистем. Основными неблагоприятными последствиями потепления климата являются засоление и эвтрофирование вод. Поскольку, исследования химического состава вод выполнены в широтной зональности и охватывают типичные природно-климатические зоны, то эти материалы позволили получить прогнозные



зависимости.

Для расчета прогноза изменения суммы ионов ( $\Sigma$ ионов) в водах озер Европейской части России по проведенным исследованиям получена зависимость (14) суммы ионов ( $\Sigma$ ионов) от суммы среднесуточных температур за год выше  $10^{\circ}\text{C}$  ( $\Sigma t > 10^{\circ}\text{C}$ ), при этом корректирующей величиной был коэффициент, отражающий насыщенность горных пород основными оксидами ( $K_{гп}$ ), который отражает интенсивность химического выветривания основных катионов:

$$\Sigma\text{ионов, мкг-экв/л} = 2.29\Sigma t > 10^{\circ}\text{C} + 4217K_{гп} - 2512, r=0.87, p<0.0001. \quad (14)$$

Известно, что в более теплом климате ускоряются процессы круговорота и накопления биогенных и органических веществ, что, в свою очередь, стимулирует эвтрофирование вод. Для расчета прогноза изменения содержаний общего фосфора (ТР) в водах озер Европейской части России по проведенным исследованиям получена зависимость (15) от суммы среднесуточных температур за год выше  $10^{\circ}\text{C}$  ( $\Sigma t > 10^{\circ}\text{C}$ ), при этом корректирующей величиной была плотность населения ( $P_n$ , чел/км<sup>2</sup>):

$$\text{ТР, мкг/л} = 0.02\Sigma t > 10^{\circ}\text{C} + 0.540P_n - 4.62, r=0.72, p<0.0001. \quad (15)$$

Таким образом, появившиеся в последние годы в научной литературе результаты исследований обозначили проблему влияния климатических вариаций на процессы формирования химического состава вод. Характер влияния температуры прежде всего определяется через изменение гидрологический условий формирования вод и биогеохимических циклов. Однако оценки в научной литературе последствий повышения температуры для вод суши не однозначны.

### **2.3. Комплексная оценка вклада основных факторов в формирование химического состава вод**

Для оценки влияния различных факторов на процессы формирования химического состава вод проведен факторный анализ методом главных компонент (таблица 2.6). Всего проанализировано 40 параметров, в которые наряду с гидрохимическими показателями озер были включены климатические, биологические, литологические и морфометрические характеристики водосборов, а также показатели антропогенной нагрузки. Чтобы не отягощать факторную модель, многочисленные морфометрические параметры водосборов (за исключением параметров залесенности и заболоченности водосборов) не рассматривались, поскольку адекватное воздействие их будет проявляться только на однородной по условиям формирования вод территории. Перед анализом матрицу значений всех переменных

Таблица 2.6. Факторные нагрузки, собственные значения и процент объясняемой дисперсии 4-х факторов.

Параметры	Фактор 1	Фактор 2	Фактор 3	Фактор 4
Кл	-0.040	<b>-0.515</b>	-0.243	-0.045
Кб	-0.173	-0.067	0.100	<b>-0.224</b>
Тв	<b>-0.771</b>	0.227	0.288	-0.148
Кгп	<b>0.678</b>	0.306	-0.051	0.105
О	0.503	<b>-0.679</b>	-0.251	0.057
И	<b>0.863</b>	-0.321	-0.217	0.037
$\Sigma t > 10^\circ\text{C}$	<b>0.853</b>	-0.345	-0.163	0.031
Спочва	-0.179	0.124	0.230	<b>-0.509</b>
Пн	<b>0.756</b>	-0.328	0.163	0.253
SO <sub>4dep</sub>	0.239	-0.022	<b>0.403</b>	0.232
NO <sub>3dep</sub>	<b>0.795</b>	-0.478	-0.050	0.180
NH <sub>4dep</sub>	<b>0.833</b>	-0.447	-0.020	0.172
pH	0.455	0.241	<b>-0.565</b>	-0.075
$\chi$	<b>0.834</b>	0.456	-0.165	-0.127
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.830</b>	0.105	-0.026	0.175
Mg <sup>2+</sup>	<b>0.694</b>	0.419	-0.275	-0.310
Na <sup>+</sup>	<b>0.630</b>	<b>0.639</b>	-0.091	-0.213
K <sup>+</sup>	0.385	0.116	-0.340	-0.032
Alk	<b>0.781</b>	0.237	<b>-0.404</b>	-0.228
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.616</b>	<b>0.486</b>	0.242	0.110
Cl <sup>-</sup>	<b>0.638</b>	<b>0.589</b>	0.116	0.011
Цв	0.105	<b>-0.429</b>	0.275	<b>-0.608</b>
TOC	<b>0.436</b>	-0.138	-0.115	<b>-0.676</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0.620</b>	0.003	0.114	0.154
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0.534</b>	-0.236	0.235	0.082
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<b>0.439</b>	-0.222	0.244	-0.050
TP	<b>0.570</b>	<b>-0.450</b>	0.141	-0.254
Si	-0.077	0.280	-0.111	<b>-0.579</b>
Sr	<b>0.631</b>	0.063	-0.090	0.026
Al	-0.036	-0.094	<b>0.334</b>	<b>-0.412</b>
Fe	0.201	-0.384	<b>0.446</b>	<b>-0.518</b>
Mn	0.221	<b>-0.500</b>	-0.037	-0.244
Cr	<b>0.592</b>	0.301	0.032	-0.301
Cu	0.303	0.219	0.369	0.041
Ni	0.387	<b>0.470</b>	<b>0.538</b>	0.150
Zn	<b>0.509</b>	0.081	<b>0.431</b>	0.131
Cd	0.131	0.024	0.301	0.020
Co	<b>0.532</b>	-0.025	<b>0.411</b>	-0.048
Pb	<b>0.512</b>	-0.011	<b>0.551</b>	0.104
Собственные значения	12.1	4.53	3.06	2.69
% объясняемой дисперсии	31.0	11.6	7.9	6.9

масштабировали по размаху, т.к переменные характеризуют совершенно различные свойства объектов (озер), поэтому масштабы величин могут сильно различаться от столбца к столбцу, как с точки зрения их абсолютных значений, так и размахов (стандартных отклонений).

Выделено 4 основных фактора, дающие следующие проценты объяснимой дисперсии: 1 – 31.7; 2 – 11.5; 3 – 7.7; 4 – 6.7. Относительно низкие значения вкладов факторов в общую дисперсию системы вполне закономерны вследствие значительно большего числа анализируемых параметров и многообразия сочетаний условий формирования химического состава вод на столь обширной территории.

Фактор 1 определяет общие закономерности формирования химического состава вод, которые обусловлены литогенными и климатическими условиями. Широтное увеличение минерализации и содержания главных ионов обеспечивается, в первую очередь, уменьшением твердости горных пород по направлению к южным зонам и увеличением в них содержания катионов (еще в работах А.Е. Ферсмана [72] отмечена данная зональная закономерность в распространении пород по их устойчивости к химическому выветриванию на территории Европейской части России), во вторую очередь, испарением (так называемой испарительной концентрацией). Этот фактор определяет также зональное увеличение Sr, который сопутствует Ca в горных породах. Зональное нарастание содержания биогенных элементов и органического вещества также связано с климатическим фактором ( $\Sigma t > 10^{\circ}\text{C}$ ), но при этом сопряжено и с усилением антропогенной нагрузки на водосборы. Увеличение заселения территорий по направлению с севера на юг определяет зональный характер антропогенной нагрузки на водосборы как по биогенным элементам, так и по выпадению азота ( $\text{NO}_3\text{dep}$ ,  $\text{NH}_4\text{dep}$ ) и ряду металлов (Pb, Cr и Zn).

Фактор 2 отражает региональные особенности формирования химического состава вод, которые не подчиняются широтной зональности.  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  доминируют как в водах озер, расположенных в прибрежных тундре и лесотундре, так и в аридных районах (также и  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Преобладание этих ионов в водах северных зон связано с влиянием морских аэрозолей, в южных – с процессами засоления. Для этих зон характерно и повышенное содержание Ni. Отличительными особенностями зон лесов (таежных, смешанных и широколиственных) являются наибольшая залесенность водосборов озер и максимальное в этих регионах количество осадков. Поэтому на формирование химического состава вод влияют процессы деструкции органического вещества в почвах, индикатором которых в данном случае служит высокая цветность вод. Именно гумификация почв и промывной режим обеспечивают повышенное содержание Mn в водах озер, как менее склонного к комплексообразованию элемента среди тяжелых металлов, тогда как в полуаридных и аридных районах миграции Mn препятствует щелочной геохимический барьер [58]. Следует отметить, что максимальный

уровень выпадения азота усиливает внутриводоемные процессы и накопление фосфора в озерах (ТР).

Фактор 3 коррелируется с региональной антропогенной нагрузкой. Его локальный характер проявляется в том, что в отдельных озерах, где буферная емкость вод понижена (Alk), техногенное выпадение сульфатов приводит к закислению. В таких озерах высокие концентрации таких элементов, как Al, Fe, Cu, Ni, Zn, Co и Pb, связаны с выщелачиванием их кислотными осадками и увеличением их миграционной способности в кислой среде.

Фактор 4 обусловлен природными процессами обогащения вод веществами гумусовой природы. Локальный характер определяется распространением торфянистых и болотных почв (Спочва). В таких озерах отмечаются повышенные значения Цв, ТОС, Al, Fe, Si.

Таким образом, на основании факторного анализа можно ранжировать факторы и процессы по степени их воздействия на химический состав вод: 1) географическая зональность и сопряженная с ней антропогенная нагрузка; 2) региональные особенности (морское влияние, гумификация, засоление); 3) локальные факторы как природные (заболоченность), так и антропогенные (техногенное закисление).

#### **2.4. Оценка зональных различий и внутризональных вариаций химического состава вод**

Для понимания структуры зональных отличий и внутренней изменчивости химического состава вод использовался аппарат дискриминантного анализа. В модель были включены, во-первых, климатические параметры ( $\Sigma t > 10^\circ\text{C}$  и O), которые как основа географической зональности (проявляющаяся в закономерной смене почвенного и растительного покровов) служат основополагающим принципом физико-географического районирования и, во-вторых, параметры химического состава вод.

Сначала проанализируем вклады всех рассматриваемых переменных в дискриминацию зон по химическому составу вод, ориентируясь на F-критерий и соответствующий ему уровень значимости (таблица 2.7). Когда F более критического значения (5.2) межгрупповая дисперсия превышает внутригрупповую. Как и следовало ожидать, наилучшим образом природные зоны подразделяются между собой по основным ионам минерализации, которые более подвержены воздействию климатических факторов, причем наибольшие вклады вносят зависящие от биологических процессов параметры – Alk и K. Отметим, что анионный состав вод, более зависящий от атмосферного поступления, лучше удовлетворяет зональной дифференциации, нежели катионный состав, который преимущественно обеспечивается выщелачиванием пород.

Таблица 2.7. Характеристика 29 переменных модели дискриминации 6 групп (природных зон).

Переменные	F-критерий (5,2)	p – уровень значимости	R <sup>2</sup> – коэффициент множественной корреляции
Σt>10°C	<b>140.9</b>	0	0.558
O	<b>90.4</b>	0	0.648
pH	2.2	0.055	0.571
χ	<b>8.0</b>	6.3*10 <sup>-7</sup>	0.999
Ca <sup>2+</sup>	<b>12.1</b>	2.8*10 <sup>-10</sup>	0.991
Mg <sup>2+</sup>	<b>6.1</b>	2.7*10 <sup>-5</sup>	0.985
Na <sup>+</sup>	<b>8.3</b>	4.1*10 <sup>-7</sup>	0.993
K <sup>+</sup>	<b>27.3</b>	5.1*10 <sup>-21</sup>	0.716
Alk	<b>23.8</b>	8.9*10 <sup>-19</sup>	0.998
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>18.1</b>	7.6*10 <sup>-15</sup>	0.993
Cl <sup>-</sup>	<b>21.2</b>	5.1*10 <sup>-17</sup>	0.988
ЦВ	<b>5.8</b>	5.2*10 <sup>-5</sup>	0.821
TOC	<b>6.3</b>	1.8*10 <sup>-5</sup>	0.872
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.6	0.673	0.304
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.0	0.013	0.868
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4.7	0.0004	0.872
TP	2.4	0.040	0.726
Si	3.2	0.008	0.402
Sr	<b>9.5</b>	4.2*10 <sup>-8</sup>	0.649
Al	2.238	0.052	0.313
Fe	4.5	0.0006	0.634
Mn	0.8	0.576	0.391
Cr	1.3	0.250	0.706
Cu	<b>12.8</b>	8.8*10 <sup>-11</sup>	0.833
Ni	<b>10.3</b>	7.8*10 <sup>-9</sup>	0.886
Zn	3.5	0.004	0.584
Cd	<b>20.5</b>	1.7*10 <sup>-16</sup>	0.691
Co	1.1	0.347	0.480
Pb	<b>32.4</b>	3.8*10 <sup>-24</sup>	0.755

Характеризующая минерализацию воды электропроводность, судя по коэффициенту множественной корреляции, обладает наименьшей толерантностью и со статистической точки зрения является избыточной переменной, что относится и к Alk. Однако эти два параметра можно определить как комплексные показатели всего химического состава вод озер.

Помимо зональных климатических и основных ионов минерализации сложно было бы предположить дискриминирующую способность у таких микроэлементов, имеющих антропогенную природу, как Pb, Cd, Cu и Ni. Вклад Pb в дискриминацию зон соизмерим с вкладами климатических параметров и он даже больше, чем у основных ионов минерализации. Таким образом, влияние антропогенных факторов сопоставимо с природными в подразделении зон по химическому составу вод озер.

Такие переменные как рН, ТР, Fe, Mn, Co и Al, исключенные F-критерием, определяют внутрizonальный диапазон отличий химического состава вод. Изменение рН вод может быть вызвано двумя противоположными процессами в озерах: эвтрофирование, в результате которого повышаются значения рН и ТР, и антропогенное закисление и органическое подкисление вод, в результате которых снижается значение рН вод и увеличивается вынос и миграционная способность элементов (Fe, Mn, Co и Al). Поэтому дискриминирующими параметрами не могут быть элементы формы нахождения и миграционная активность которых сильно зависит от реакции среды (Cr, Al, Fe). Значения F-критерия меньше критического и у минеральных форм биогенных элементов, которые, хоть отчасти характеризуют степень антропогенной нагрузки, но и способны быстро утилизироваться в продукционных процессах, что также относится к Si и Zn.

Обобщенные расстояния Махаланобиса, представленные в табл. 2.8, во-первых, отвергают нулевую гипотезу (равенство групповых средних), во-вторых, могут показать степень различий в химическом составе вод между зонами. Судя по ним, на всей гумидной территории гидрохимические параметры достаточно близки, но существенно отличаются при переходе к аридным территориям, где климатические условия приводят к смене структуры химического состава вод. Анализ канонических корреляций позволил пространственно проиллюстрировать степень зависимости параметров климата и химического состава вод по зонам при сравнении двух вариантов: 1) по всем переменным, 2) без климатических переменных, только по гидрохимическим параметрам. На рис. 2.2 представлены графики рассеяния в проекции 1 и 2

Таблица 2.8. Обобщенные расстояния Махаланобиса между природными зонами.

Природные зоны	Тундра и лесотундра	Северная тайга	Средняя тайга	Смешанные леса	Широколиственные леса	Лесостепь и степь
Тундра и лесотундра	0					
Северная тайга	15.0	0				
Средняя тайга	72.3	27.1	0			
Смешанные леса	186	111	40.6	0		
Широколиственные леса	535	443	327	264	0	
Лесостепь и степь	654	566	421	385	350	0

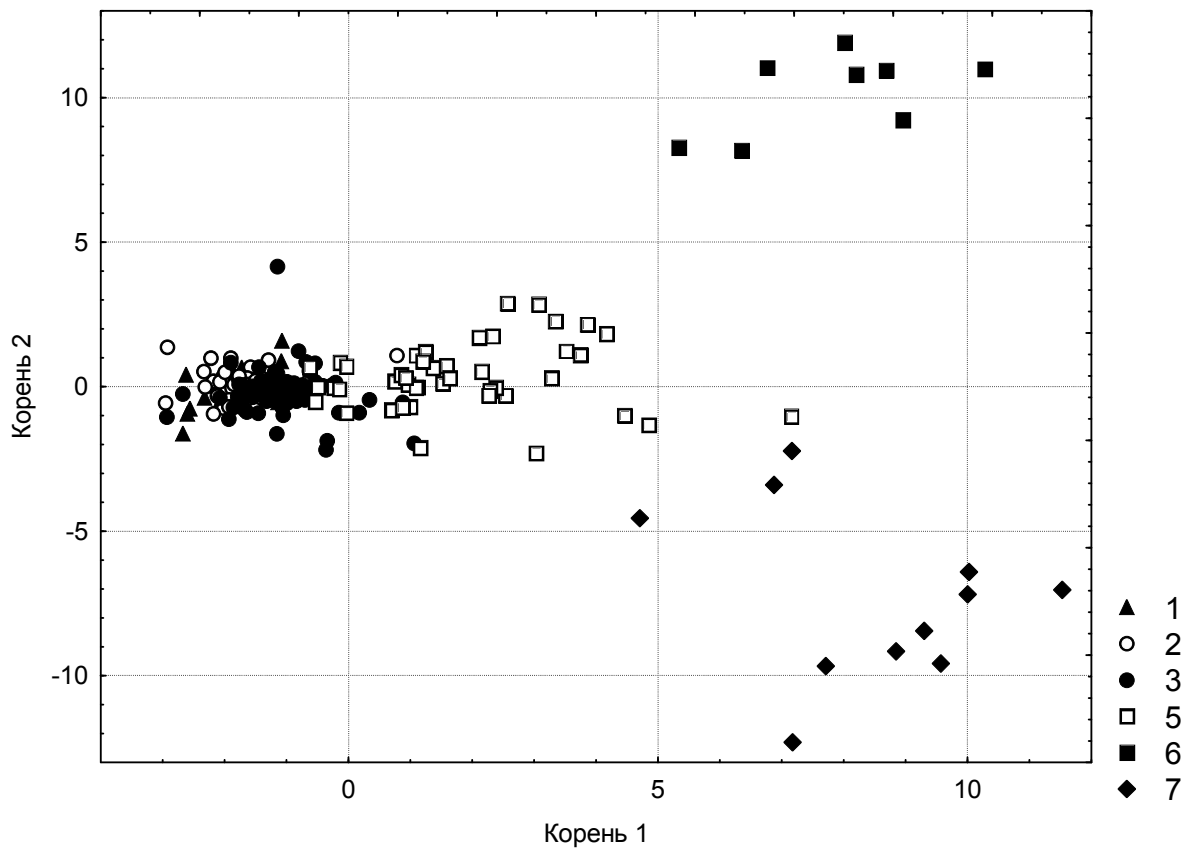
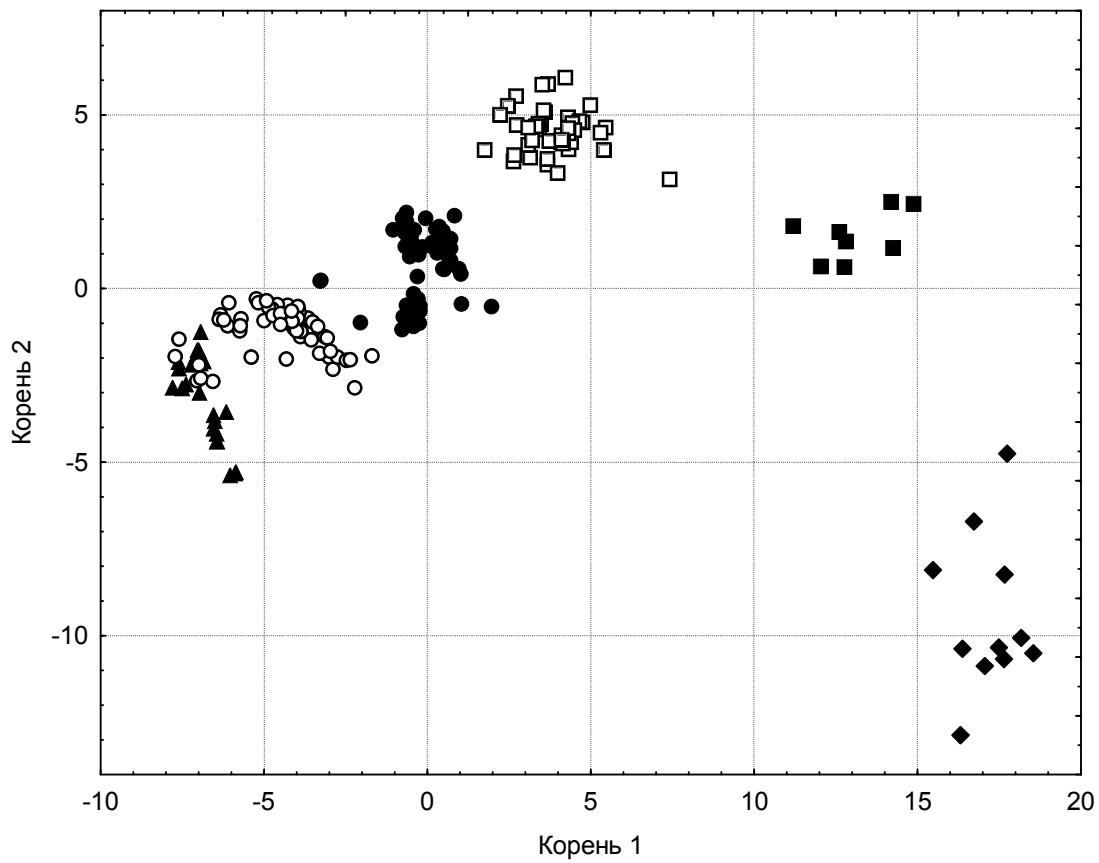


Рис. 2.2. Графики рассеяния значений канонических функций, дискриминирующих природные зоны (1 – тундра и лесотундра, 2 – северная, 3 – средняя тайга, 5 - смешанный и 6 – широколиственный леса, 7 – лесостепь и степь), в первом (а) и втором (б) вариантах.

корней, как первой и второй функций, проводящих наилучшую дискриминацию между зонами для этих двух вариантов. Плавная изменчивость и перекрывание расположения озер гумидной территории в пространстве во втором варианте по сравнению с первым свидетельствует о том, что на этой территории азональные факторы, такие как антропогенные, литогенные, рельеф и морфометрия озер и их водосборов, гораздо более существенно могут влиять на формирование химического состава вод, чем в более южных регионах (с широколиственного леса), где подверженные закону географической зональности факторы определяют более четкий диапазон возможного варьирования показателей химического состава вод.

Таким образом, анализ влияния факторов на процессы формирования химического состава вод малых водосборов, показал, что антропогенный фактор в глобальном и региональном масштабах, накладываясь на природные процессы, оказывает существенное влияние на них, стимулируя процессы эвтрофирования, закисления, а также обогащения вод токсичными микроэлементами даже в тех случаях, когда водные системы не подвергаются воздействию прямых стоков.



### ГЛАВА 3. ЗОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗАКИСЛЕНИЯ ОЗЕР

Глобальное загрязнение атмосферы кислотообразующими веществами (окислами серы и азота) в течение прошлого столетия, главным образом от сгорания мазута, каменного угля и выплавки металлических руд, привело к формированию кислотных осадков, которые обусловили закисление почв и вод. Уровень эмиссии антропогенной серы в Европе и Северной Америке быстро нарастал в начале прошлого века и к середине достиг максимальных значений. В последние 20 лет, несмотря на существенные снижение выбросов  $\text{SO}_2$  в Европе и Северной Америке, выпадения сульфатов на водосборы превышают уровень доиндустриального периода по крайней мере в 10 раз. В отличие от тенденции снижения выбросов  $\text{SO}_2$ , эмиссия  $\text{NO}_x$  в последние десятилетия в мире или сохраняла стабильность или нарастала, а по прогнозным данным для ряда стран может стать сопоставимой с  $\text{SO}_2$  [130]. Поэтому, несмотря на тенденцию снижения выбросов кислотообразующих веществ в Европе и Северной Америке, проблема закисления вод в глобальном масштабе остается чрезвычайно острой и в 21 веке.

Закисление вод является сложным процессом. Наряду со снижением pH вод развивается комплекс негативных явлений, связанный с прямыми и опосредованными влияниями выпадения кислотообразующих веществ и их сухого поглощения подстилающей поверхностью: снижается насыщение почв на водосборе обменными основаниями и соответственно их содержание в поверхностных и подземных водах, уменьшается щелочность вод как следствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными техногенными кислотами, выщелачивание металлов из слагающих водосборы пород (Al, Cd, Zn, Mn и др.). Наиболее подвержены закислению малые озера автономных ландшафтов, являющиеся наиболее уязвимыми к выпадению кислотообразующих веществ на водосборы.

Кислотные выпадения – достаточно известный факт, широко освещенный в научной литературе [23, 46]. Несмотря на точку зрения, что для территории России этот процесс не характерен [76], многими исследованиями было показано, что антропогенное закисление вод проявилось в ряде регионов России – на Кольском полуострове, Карелии, Архангельской и Вологодской областях [28, 29, 36, 37, 145]. Различия в оценках данного процесса объясняется разными подходами и методами исследований. Закислению подвержены малые озера, преимущественно атмосферного питания. Для крупных водных систем, испытывающих воздействие стоков тех или иных производств, будет характерно подщелачивание. Повышение минерализации и подщелачивание вод развивается также в зонах распространения пылевых выбросов от горно-перерабатывающих и плавильных производств. Обычно, импактные зоны подщелачивания распространяются на удаление до 30-50 км от источника пылевой эмиссии,

в то время как кислотообразующие агенты (окислы серы и азота) переносятся на значительно более дальние расстояния, приводя к закислению почв и вод. Поэтому, для выявления этого процесса требуются специальные методы исследований и аналитических измерений [181]. Одни из первых методически корректных территориальных обследований озер в России проведены на Кольском Севере в рамках международного проекта «Survey lakes», на основе которых была дана оценка факторов, механизмов и экологических последствий закисления вод [46, 145]. Однако ситуация на всей Европейской территории России не ясна.

Цель данной главы – дать оценку географическим закономерностям развития процесса закисления вод в современный период, проанализировать вклад основных факторов, сочетание которых определяет механизм развития процесса в различных природно-климатических зонах; выявить влияние кислотных выпадений на повышение уровня содержания металлов в водах суши; определить критические нагрузки кислотных выпадений и их превышения.

### 3.1. Эмиссия и выпадения кислотообразующих веществ

Основными источниками поступления антропогенной серы в атмосферу является сжигание ископаемого топлива (особенно на крупных электро- и теплостанциях, работающих на мазуте и каменном угле), выплавка металлов из серосодержащих руд и др. Среди природных источников основной вклад в эмиссию сульфатов вносит вулканическая деятельность, а также окисление продуцированного в океане диметилсульфида. Обширное использование ископаемого топлива в Северной Америке и Европе обусловило преобладание антропогенной эмиссии  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  над природными источниками в глобальном масштабе. В Европе и Северной Америке в прошлом веке на 14 % населения от мирового приходилось около 70 % выбросов кислотообразующих веществ. Ситуация с эмиссией  $\text{NH}_3$  отличалась: приблизительно 40 % приходилось на Северную Америку и Европу, а большая часть на азиатские страны, где развито земледелие. В отличие от тенденции снижения выбросов  $\text{SO}_2$  в Европе (на 39% между 1980 и 1990 гг. и на 37 % в период между 1990 и 2000 гг.) и в США (17% каждые из этих 10 лет), эмиссия  $\text{NO}_x$  в последние десятилетия или сохраняла стабильность или нарастала, а в будущем для ряда стран может стать сопоставимой с эмиссией  $\text{SO}_2$  [108].

Основными источниками антропогенной эмиссии  $\text{NO}_x$  являются сгорание ископаемого топлива, производство удобрений, эвапорация из почв, растений и т.д. В отличие от эмиссии диоксида серы, где явно доминирует антропогенная составляющая, роль природных источников в эмиссии окислов азота более сложно оценить и они отличаются у разных авторов. По оценкам [106] их производство от сжигания топлива определяется в 20 млн. т N/год, что вдвое

выше естественной эмиссии оцененной в 8 млн. т N/год, включая 3 млн. т N/год от разряда молний, 3 млн. т N/год в результате лесных пожаров и 2 млн. т N/год вследствие микробиологической деятельности. Еще два дополнительных источника производства азота - это минеральные удобрения и культивирование бобовых и риса. В 1990 г. они добавляли в окружающую среду 80 млн. т N/год и 40 млн. т N/год соответственно. Почти половина общего количества (50 млн. т N/год) высвобождалась в атмосферу в виде  $\text{NH}_3$  [106], что в 2.5 раза больше по сравнению с поступлением  $\text{NO}_x$  от сгорания каменного угля. Кроме того, газообразный азот ( $\text{N}_2$ ), связанный при производстве удобрений или культивировании бобовых, преобразуется в дальнейшем в активные и биодоступные формы, включая нитраты ( $\text{NO}_3^-$ ). Таким образом, применение азотных удобрений добавляет еще 10 млн. т N/год в форме его окислов, что сопоставимо с его образованием от пожаров и микробиологической деятельности.

Таблица 3.1. Эмиссия серы, окисленного ( $\text{NO}_x$ ) и восстановленного ( $\text{NH}_3$ ) азота в глобальном масштабе [160].

Источники	Сера, млн. т S/год	Азот, млн.т N/год	
		окисленный	восстановленный
<i>Антропогенные</i>			
сжигание ископаемого топлива	70-80	20	-
сжигание древесины	0.8-2.5	6	2
минеральное удобрение почв	-	-	6
домашние животные	-	-	22
<b>ВСЕГО</b>	<b>71-83</b>	<b>26</b>	<b>30</b>
<i>Природные</i>			
почвы и растения	0.2-4	4	5
вулканическая деятельность	7-10	-	-
молнии	-	5	-
океаны	10-50	-	7
дикие животные	-	-	2,5
<b>ВСЕГО</b>	<b>17-64</b>	<b>9</b>	<b>15</b>
<b>ИТОГО</b>	<b>88-147</b>	<b>35</b>	<b>45</b>

Глобальные оценки поступления антропогенно-произведенного диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) в атмосферу у различных авторов отличаются, но однозначно свидетельствуют о преобладании антропогенных источников над природными. В таблице 3.1. приведены данные об объемах и соотношении природных и антропогенных источников кислотообразующих газов в глобальном масштабе [160].

Если выбросы  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  начали увеличиваться в конце 1800-ых и особенно в начале 1900-ых прежде всего в Северной Америке и Европе, то эмиссия  $\text{NH}_3$  от использования удобрения незначительно увеличивалась где-то до 1950-х годов, и стала стремительно нарастать в последние десятилетия (включая азиатские страны) и превысила  $\text{NO}_x$  эмиссию в конце 1980-ых [106]. На рисунке 3.1 представлены прогнозные значения эмиссии кислотообразующих газов к 2020г. на разных континентах в сопоставлении с уровнем 1990 г (до черной черты) [106]. Исходя из этих данных, можно заключить, что если в Европе и Северной Америке уровень эмиссии серы в дальнейшем сократится (прерывистая линия), то азотных форм или останется на прежнем уровне или возрастет. В развивающихся странах Африки, Азии, и в Центральной/Южной Америке доля всех кислотообразующих веществ и особенно аммонийного азота согласно прогнозам – увеличится (сплошная линия). Выбросы  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  преобладают в странах с высоким валовым национальным продуктом, а эмиссия  $\text{NH}_3$  - в странах, ориентированных на производство продовольствия. Основной вклад в эмиссию  $\text{NH}_3$  ожидается со стороны азиатских стран, их потребностью в увеличении использования удобрений, чтобы обеспечить продуктами питания 50% рост населения. Хотя приведенные оценки, по мнению упомянутых авторов, носят приближенный характер, но однозначно свидетельствуют о значительном вкладе антропогенных источников выбросов кислотообразующих веществ, превышающих естественные потоки.

Количество антропогенной серы, выпадающей на подстилающую поверхность, в глобальном масштабе, колеблется от менее  $0.3 \text{ гS/м}^2\text{год}$  в фоновых районах, до более чем  $3 \text{ гS/м}^2\text{год}$  в урбанизированных, промышленно развитых регионах Европы и Северной Америки, а неорганического азота от  $0.1$  до  $2 \text{ гN/м}^2\text{год}$  соответственно [90, 106, 108, 130].

Бесспорно, приведенные глобальные оценки являются приближенными, но позволяют осознать значимость загрязнения окружающей среды кислотообразующими веществами, показывают формирование серьезной проблемы и для России. Если центральная европейская часть является индустриально развитой, здесь преобладает эмиссия двуокиси серы и окислов азота, то в южных регионах, ориентированных преимущественно на сельскохозяйственное производство, преобладает эвапорация аммония, создающая потенциал пролонгированного развития процесса закисления. Затянувшийся экономический кризис последних десятилетий в

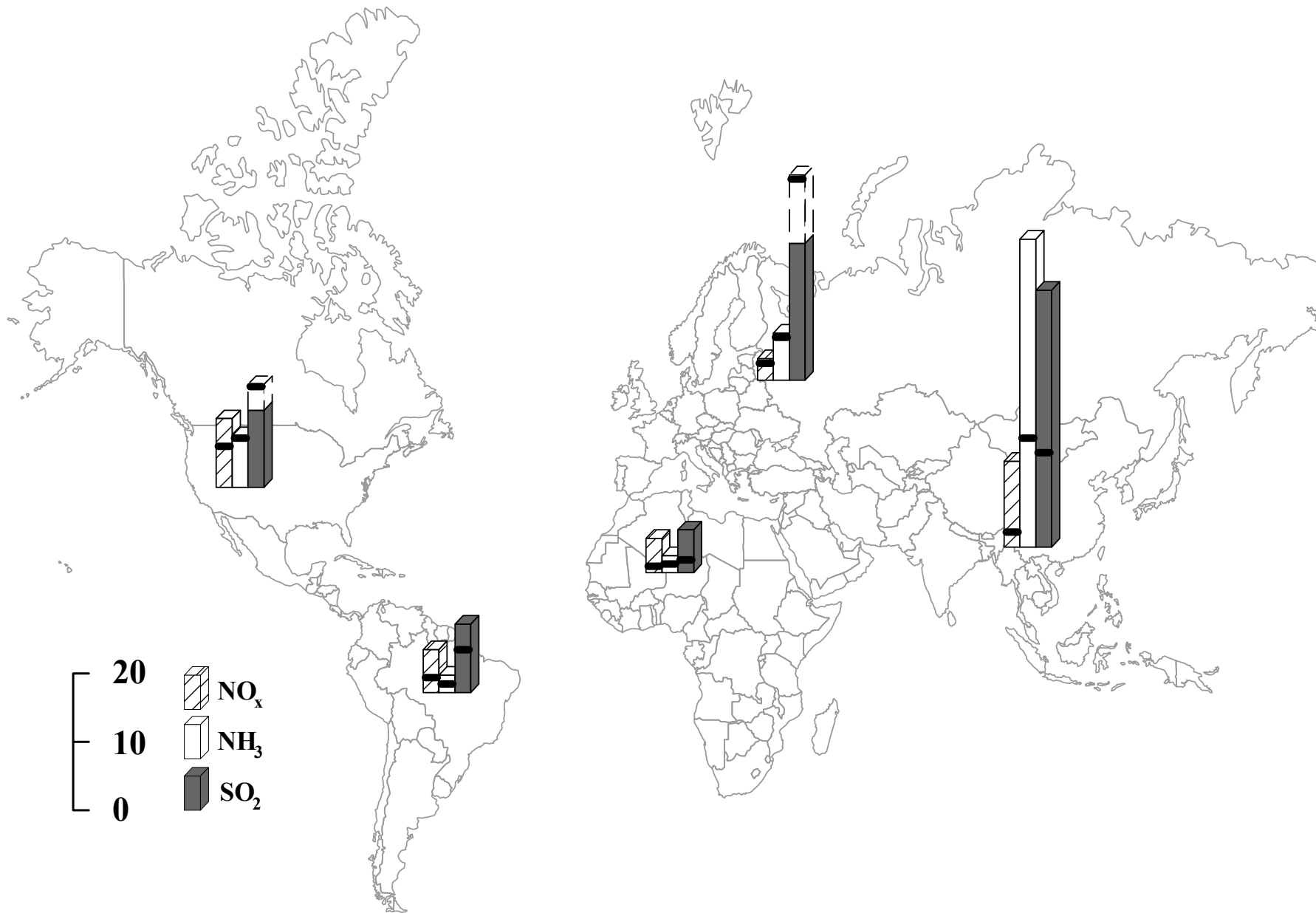


Рисунок 3.1. Прогнозные значения эмиссии газов к 2020 г., диоксида серы, млн. т S/год, нитратов и аммония млн. т N/год на континентах по отношению к выбросам 1990 г. (черная черта). Штрихом показано снижение, сплошными линиями – увеличение [106].

России привел к снижению производства продукции, и соответственно эмиссии техногенной серы. Это снижение выбросов преимущественно шло не за счет модернизации производств, внедрения экологически безопасных технологий, а за счет сокращения производства на многих металлургических и др. предприятиях. Возобновление и нарастание мощности энергетических и металлургических производств в связи с экономическим подъемом страны приведет к новому витку увеличения эмиссии кислотообразующих газов.

### **3.2. Характеристика условий, при которых происходит закисление вод**

Закисление вод развивается при сочетании двух основных условий: а) высокого уровня аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ с учетом продолжительности их действия и б) природной чувствительности территории по геологическим, ландшафтно-географическим и климатическим характеристикам. Уязвимыми считаются водосборы, сложенные гранитами, гранито-гнейсами, а также другими кремнистыми формациями, обнаженные или покрытые отложениями сходной литологии и выщелоченной почвой с низким насыщением ее основными катионами (менее 20%) [117, 131]. В работе [130] выделено 5 классов чувствительности по насыщению обменными основаниями почв: 1 – от 0 до 20% (наиболее чувствительные), 2 – 20-40%, 3 – 40-60%, 4 – 60-80% и 5 – 80-100% (наименее чувствительные).

Закисление вод не происходит, пока кислотная нагрузка не превысила способность водосборной системы ее нейтрализовать. Процесс не будет развиваться, пока накопление кислотообразующих агентов не превысит критический уровень. Если структура водосбора и слагающие его почвы кислые, то закисление вод будет развиваться достаточно стремительно, поскольку  $H^+$  и алюминий ( $Al^{3+}$ ) будут сопровождать подвижные анионы  $NO_3^-$  или  $SO_4^{2-}$  в формируемых с водосбора потоках. При более высокой буферной емкости развитие закисления будет определяться объемами накопления кислотообразующих агентов на водосборе и в водоеме.

Обследованные озера располагаются на Восточно-Европейской равнине, средняя высота которой 170 м над уровнем моря, до 300-400 м и более на возвышенности. Главная особенность равнины состоит в тектоническом строении: в северной ее части на Кольском п-ове и в Карелии кристаллический архейско-нижнепротерозойский фундамент выходит на поверхность, образуя Балтийский щит, а южная часть равнины перекрыта мощным верхнепротерозойским и фанерозойским осадочным чехлом. Ведущими факторами, определяющими уязвимость территории, являются геологическая характеристика материнских пород и почвенный покров, а именно их способность к химическому выветриванию основных катионов.

Для оценки уязвимости водосборов по геологическим условиям формирования вод были проанализированы литогенные параметры на исследованной территории: твердость горных пород (Тв) и соотношение петрогенных элементов к кремнезему (Кгп).

Территориальное распределение содержаний основных катионов ( $\Sigma\text{кат}$ ) в водах малых озер представлено на рисунке 3.2. По мере продвижения к югу их содержание в водах суши увеличивается, особенно в зонах смешанного леса, лесостепей и степей, что свидетельствует об увеличении их буферных свойств. Повышение содержаний катионов в широтном градиенте связано с литологическими условиями водосборов. Анализ территориального распределения литологических показателей уязвимости пород на территории ЕТР к кислотным нагрузкам показывает их изменчивость по направлению с севера на юг: твердость (Тв) пород уменьшается, при этом увеличивается их способность к нейтрализации кислотных осадков за счет повышения их чувствительности к химическому выветриванию катионов. Исходя из данного анализа, очевидно, что в более южных регионах, твердость пород, начиная с зоны южной тайги и смешанных лесов, резко уменьшается и увеличивается их способность к нейтрализации кислотных осадков.

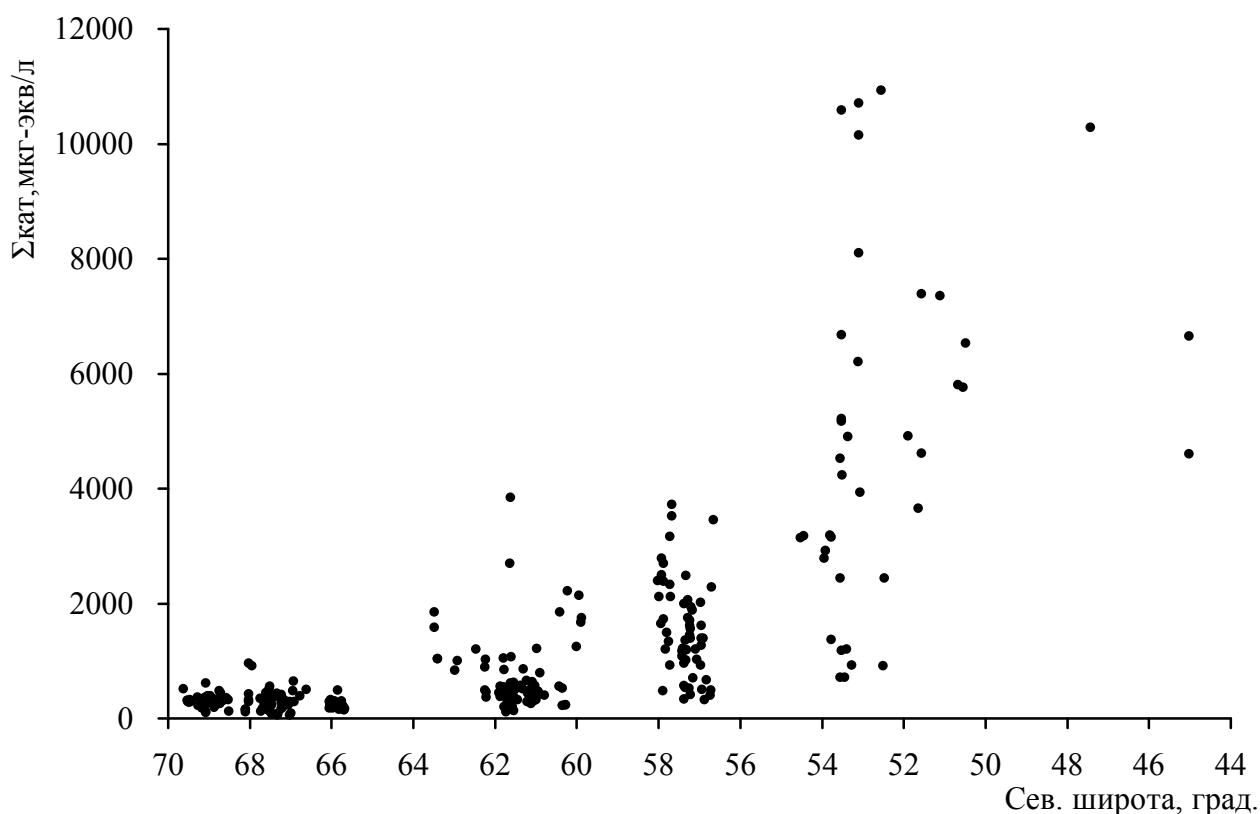


Рисунок 3.2. Распределение суммы катионов ( $\Sigma\text{кат}$ , мкг-экв/л) в водах малых озер в широтном градиенте.

Связь между суммой содержания катионов ( $\Sigma_{\text{кат}}$ , мкг-экв/л) в водах и литологическими условиями (показателями  $T_v$  и  $K_{\text{гп}}$ ) аппроксимируется следующими уравнениями:

$$\Sigma_{\text{кат}} = 7.3 e^{-0.5T_v}, r^2 = 0.54, p < 0.001 \quad (16)$$

$$\Sigma_{\text{кат}} = 0.16 e^{0.55K_{\text{гп}}}, r^2 = 0.84, p < 0.001 \quad (17)$$

Эти зависимости (16, 17) подтверждают тот факт, что содержание основных катионов в малых озерах очень тесно связано с литологическими условиями и способностью горных пород к химическому выветриванию, и дают им численные значения с конкретными показателями. Чем выше соотношение петрогенных пород к кремнезему, тем более высокое содержание катионов будет в водах суши и соответственно – повышается их устойчивость к закислению вод. В тундре и тайге, где преобладают кислые кристаллические породы, потенциально озера более уязвимы к закислению. В смешанных и широколиственных лесах основная часть озер имеет высокое насыщение вод обменными основаниями. Однако встречаются озера с низким содержанием основных катионов. В лесостепях и степях исследованные озера имели содержание катионов более 1000 мкг-экв/л, что исключало возможность их закисления. Поэтому, в дальнейшем рассмотрение и оценку развития этого процесса озера лесостепей и степей не включались.

Для оценки региональной нагрузки выпадения кислотообразующих веществ на водосборы использованы показатели: среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленной серы ( $SO_4\text{dep}$ ) и окисленного азота ( $NO_3\text{dep}$ ). Зональное распределение данных по выпадению кислотообразующих веществ отражено на рисунке 3.3. По мере продвижения с севера на юг имеет место тенденция увеличения выпадения кислотообразующих веществ – сульфатов, что обусловлено более высокой плотностью населения и индустриальным развитием южных регионов. Распределение содержаний азотных форм выявляет аналогичную закономерность, как и распределение сульфатов – значительное возрастание объемов их выпадения по мере продвижения к югу.

Сопряженное с объемами выпадения кислот повышение устойчивости пород в широтном срезе снижает риск развития закисления вод. Однако это правило не распространяется на все водосборы и озера. В каждом из обследованных регионов встречаются озера с низким насыщением вод обменными основаниями (за исключением лесостепей и степей), что свидетельствует об их уязвимости к атмосферным выпадениям кислотообразующих веществ. В тундре, тайге и смешанных и широколиственных лесах существуют озера, где содержания основных катионов в водах низкие (см. рисунок 3.2). В некоторых северных регионах, где литологические условия характеризуют территорию, как очень уязвимую к кислотным



нагрузкам отмечается высокий уровень выпадений техногенной серы, а также нитратов (рисунок 3.3). Одним из таких примеров может служить Кольский Север, где функционируют плавильные медно-никелевые комбинаты.

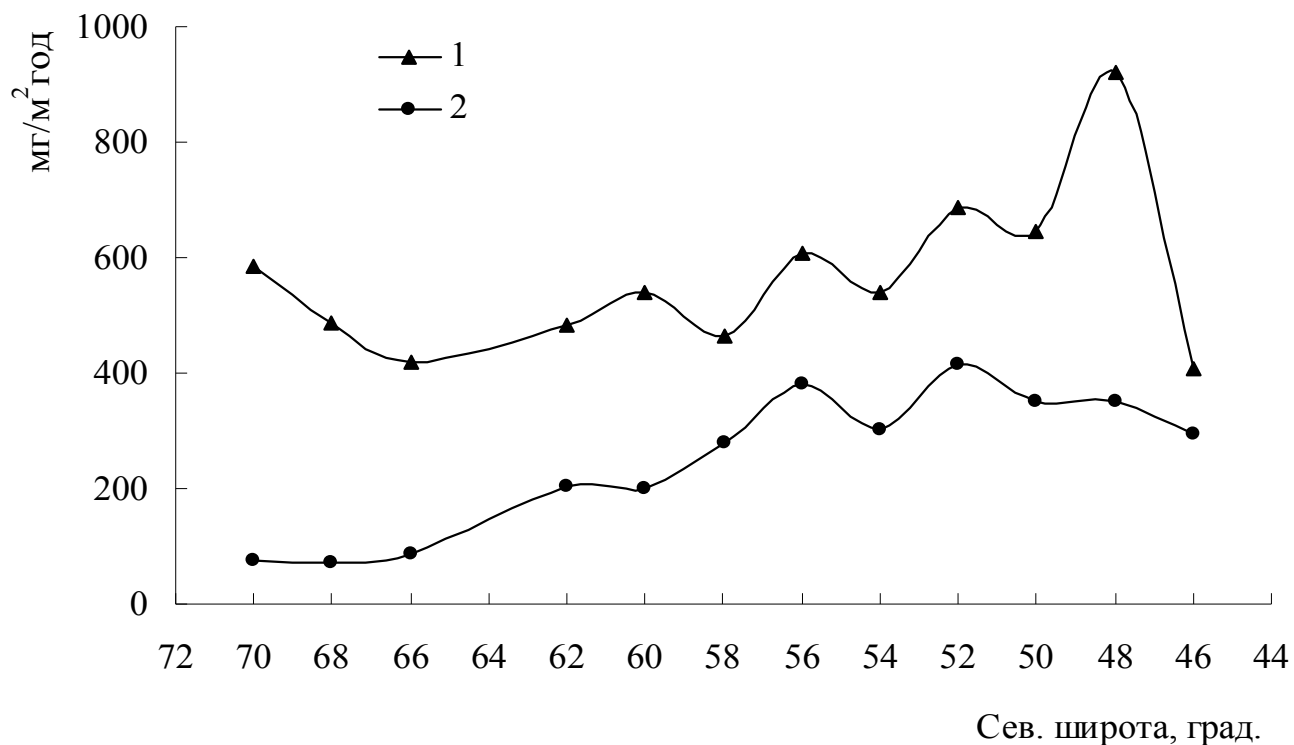


Рисунок 3.3. Средние значения выпадений сульфатов (1) и нитратов (2) на водосборы на территории ЕТР в широтном градиенте.

При прочих равных условиях (уязвимости подстилающих пород к кислотным нагрузкам и высоком выпадении кислотообразующих веществ) меньшее по площади озеро потенциально более подвержено закислению его вод, что продемонстрировано в таблице 3.2. Число озер в классах  $pH < 6$  падает с ростом площади водного зеркала особенно это наглядно для озер тайги по данным [27].

Таким образом, анализ зональных особенностей формирования химического состава вод показывает, что наибольшие предпосылки к развитию закисления при условии высокого уровня нагрузок кислотообразующих веществ существуют в гумидных зонах, охватывающих тундру и тайгу.

Таблица 3.2. Распределение озер тайги и смешанного леса по площади водного зеркала и классам рН по данным [27] и автора.

Площадь, км <sup>2</sup>	Классы рН						Число озер
	<5	5-6	6-7	7-8	8-9	>9	
по данным [27]							
Тайга							
<0,1	30	118	160	38	5	1	351
0,1-1	6	73	277	143	19	10	528
1-50	1	29	199	127	19	-	375
>50	-	-	21	16	-	-	37
Смешанный лес							
<0,1	-	18	14	20	8	4	64
0,1-1	3	7	14	60	105	3	192
1-50	-	-	10	41	186	5	242
>50	-	-	-	3	4	-	7
по данным автора							
Тайга							
<0,1	4	3	15	3	-	-	25
0,1-1	2	3	51	15	-	-	71
1-20	1	2	33	24	-	-	60
Смешанный лес							
<0,1	1	1	1	2	-	-	5
0,1-1	1	2	5	21	2	-	31
1-20	-	1	5	16	3	-	25

### 3.3. Критерии закисления вод и их зональное распределение

Симптомом закисления вод является не только снижение значения рН (это уже следствие), но и изменение ионного состава воды, потеря стабильности рН. Последняя обуславливается, в первую очередь, содержанием гидрокарбонатов, а также основных катионов. В заболоченных озерах содержание гумусовых кислот также является важным параметром, определяющим значение рН. Ионное равновесие (или рН-баланс) солевого состава вод до тех пор устойчиво к фактору закисления, пока не происходит изменение в концентрации катионов и гидрокарбонатов (или гумусовых кислот), т.е. пока функционирует нормальная природная буферная система всего водосбора, включая грунт и почвы.

Низкие значения рН не всегда свидетельствуют об антропогенном закислении вод. Они могут быть обусловлены также и их природным подкислением при больших содержаниях гумусовых кислот. На заболоченных водосборах существуют кислые дистрофные озера при цветности вод 100°Pt-Co и выше. Однако остается бесспорным фактом, что низкие значения рН и цветности при доминирующем положении сульфатов в анионном составе являются признаками антропогенного закисления вод.

В главе 2 настоящей работы дано понимание структуры зональных отличий с использованием аппарата дискриминантного анализа. Обобщенные расстояния Махаланобиса, продемонстрировали, что на гумидной территории озера по гидрохимическим параметрам достаточно близки, однако существенно отличаются, начиная с зон южной тайги и смешанного леса. Поэтому в процессе анализа данных озера были подразделены на группы, которые включали: 1- зоны тундры и лесотундры, северной и средней тайги; 2- зоны южной тайги, смешанного и широколиственного лесов. В таблице 3.3 представлено распределение значений рН в водах озер в зависимости от цветности вод для этих зон. Большая часть озер характеризовалась реакцией водной среды близкой к нейтральной и значениями цветности от 10 до 100 °Pt-Co. В тундре и тайге (группа озер 1) доля озер с рН менее 6 и цветностью вод ниже 10°Pt-Co составила 5.8%, с цветностью менее 30°Pt-Co – 5,8%. При этом доля сильно закисленных озер с рН менее 5 и цветностью менее 30°Pt-Co была 3.9 %. В целом 10.6 % озер в тундре и тайге можно отнести к антропогенно-закисленными озерам. В смешанных и широколиственных лесах (группа озер 2) частота встречаемости таковых озер ниже и составляет 7.2% от обследованных.

Таблица 3.3. Распределение озер (%) по значениям рН и цветности вод в природно-климатических зонах Европейской части России.

рН	Цветность, °Pt-Co шкалы					n
	<10	10-30	30-60	60-100	>100	
Тундра и лесотундра, северная и средняя тайга						
<4	1.0	0.5	0.5	0	1.0	210
4-5	1.0	1.4	0	1.4	1.0	
5-6	3.8	2.9	1.4	1.0	3.3	
6-7	3.3	22.4	26.2	12.9	3.3	
7-8	0.5	3.3	7.6	0	0.5	
Южная тайга, смешанные и широколиственные леса						
<4	0	0	1.0	0	0	113
4-5	0	1.0	0	1.0	0	
5-6	0	6.2	2.6	1.8	5.3	
6-7	1.0	9.7	3.5	2.6	2.6	
7-8	3.5	18.6	14.2	9.7	0	
>8	1.0	13.3	1.8	1.0	0	

В таблице 3.4 приведены распределения озер зон тайги и смешанных лесов в зависимости от значений (классов) pH и цветности вод по данным [27] и автора, где показано, что с уменьшением значений pH (классов pH) увеличиваются значения средней цветности вод озер. Заметим также, что для озер с Цв<20°Pt-Co соответствует пониженное значение среднего pH вод озер.

В таблице 3.5 приведены значения ряда критериев для озер с различной цветностью и pH вод, что позволит более тщательно рассмотреть и дать оценку данному процессу. Щелочность характеризует буферную емкость вод, не содержащих органических кислот.  $\text{HCO}_3^-$  является основным анионом для вод, формирование которых определяется атмосферным питанием. В уязвимых к закислению поверхностных водах снижение щелочности менее 50 мкг-экв/л представляет риск закисления вод [151].

Изменение концентрации анионов в сторону преобладающего положения сильных кислот ( $\text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ ) в анионной композиции является признаком переходного состояния озер к закислению [91, 151]. Для оценки развития закисления был рассмотрен показатель соотношения

Таблица 3.4. Цветность и pH воды озер зон тайги и смешанных лесов ЕТР по данным [27] и автора.

Цв, °Pt-Co	Классы pH					Среднее pH	Число озер
	<5	5-6	6-7	7-8	>8		
по данным [27]							
<20	7	51	82	52	9	6.52	201
20-40	6	39	155	70	22	6.71	292
40-80	5	54	203	113	17	6.74	392
80-160	10	27	117	67	9	6.67	230
>160	1	1	35	11	1	6.50	59
Средняя цветность	72	61	68	65	56		
по данным автора							
<20	2	6	14	7	2	6.57	31
20-40	2	2	41	23	3	6.91	71
40-80	1	3	52	28	-	6.83	84
80-160	3	5	15	4	-	6.26	27
>160	1	2	1	-	-	5.49	4
Средняя цветность	79	75	52	45	20		

молярной концентрации анионов  $\text{HCO}_3^-/(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ . С одной стороны этот показатель отражает увеличение нагрузки сульфатов, с другой - снижение буферной емкости вод. Анализ распределения данного показателя в воде озер в зонах тундры и тайги показывает, что для группы озер с pH менее 6 и цветностью вод менее  $10^\circ\text{Pt-Co}$  этот показатель, как правило, менее единицы, что подтверждает антропогенную природу закисления. В то же время в ряде озер, где pH вод близка к нейтральной, регистрируется доминирующее положение сильных кислот. Это свидетельствует о нарушении ионной композиции вод, как возможное следствие вытеснения гидрокарбонатов более сильными кислотами антропогенного происхождения и подтверждает антропогенное закисление вод этой группы (таблица 3.5). Данный показатель информативен при изучении сезонной динамики и многолетнего тренда изменения гидрохимического режима на одних и тех же водных объектах, поскольку эти параметры достаточно легки в определении, и в системе мониторинга вод имеют длительный период наблюдений [46]. В зоне смешанных и широколиственных лесов частота встречаемости озер, где анионы сильных кислот доминируют, ниже, что объясняется природным высоким насыщением вод обменными основаниями и соответственно - щелочностью.

В мировой практике показатель кислотонейтрализующей способности (ANC) является общепринятым критерием закисления вод [82, 114, 151].

Показатель кислотонейтрализующей способности вод находится двумя методами:

$$1. \text{ANC}_1 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- \quad (18)$$

$$2. \text{ANC}_2 = \text{HCO}_3^- + \text{A}^n - \text{H}^+ - \text{Al}^{n+} \quad (19)$$

Содержание элементов представляется в эквивалентах и корректируется на устранение доли элементов, поступающих в составе морских аэрозолей (по их отношению к хлору). Принимается, что в природных водах, где преобладает атмосферное питание, хлориды имеют только морское происхождение, а кальций, магний и сульфаты приносятся в пропорциях, соответствующих таковой в морских водах. Это позволяет выделить концентрации катионов, которые поступают в водные системы вследствие их химического выветривания с водосбора и обеспечивают нейтрализацию сильных кислот, а также выделить концентрации сульфатов, выпадающих на водосбор из загрязненной атмосферы, которые приводят к закислению вод. Концентрации основных ионов с коррекцией на морские аэрозоли рассчитываются следующим образом:

$$\text{Ca}^{2+*} = \text{Ca}^{2+} - 0.037[\text{Cl}] \quad (20)$$

$$\text{Mg}^{2+*} = \text{Mg}^{2+} - 0.198[\text{Cl}] \quad (21)$$

$$\text{Na}^{+*} = \text{Na}^+ - 0.858[\text{Cl}] \quad (22)$$

$$\text{K}^{+*} = \text{K}^+ - 0.018[\text{Cl}] \quad (23)$$

$$\text{SO}_4^{2-*} = \text{SO}_4^{2-} - 0.103[\text{Cl}] \quad (24)$$

Таблица 3.5. Значения основных критериев химического состава вод, по которым оценивается их закисление: в числителе среднее значения, в знаменателе - пределы варьирования.

pH и цветность (°Pt-Co)		Alk.	H <sup>+</sup>	Σ Кат.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ANC	A <sup>n-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-*</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		мкг-экв/л				мкг-экв/л			
Тундра и лесотундра									
pH<6	Цв. <10	12	2.2	188	0.4	15	6.8	15,1	0.07
	Цв. 10 - 100	<u>14.5</u> 6-23	<u>2.1</u> 1.3-3.0	<u>261</u> 236-287	<u>0.35</u> 0.1-0.6	<u>38.5</u> 30-47	<u>28.8</u> 19.4-38.3	<u>23.2</u> 13,5-33	<u>0.07</u> 0,07-0,14
pH 6 - 8	Цв.<10	<u>73</u> 50-99	<u>0.2</u> 0.1-0.4	<u>333</u> 263-517	<u>0.9</u> 0.7-1.4	<u>75</u> 48-98	<u>7.7</u> 6.1-10.3	<u>81</u> 50-128	<u>0.41</u> 0.07-1.1
	Цв. 10 - 100	<u>69</u> 35-135	<u>0.5</u> 0.2-0.8	<u>310</u> 206-617	<u>1.5</u> 0.5-4.7	<u>81</u> 47-146	<u>21.4</u> 7.3-49.0	<u>51</u> 21-90	<u>0.13</u> 0.07-0.7
Северная и средняя тайга									
pH<6	Цв.<10	<u>56</u> 0-400	<u>96</u> 1.1-457	<u>285</u> 56-1026	<u>0.4</u> 0-1,7	<u>67</u> -51-413	<u>11</u> 3,6-25,6	<u>78</u> 23-230	<u>2.19</u> 0.07-10.6
	Цв. 10 - 100	<u>139</u> 0-600	<u>32.7</u> 1-295	<u>345</u> 53-1200	<u>1.1</u> 0-3.4	<u>159</u> 0-799	<u>38.1</u> 15-70	<u>78</u> 14-166	<u>6.84</u> 0.07-42.0
	Цв.>100	<u>121</u> 0-400	<u>34.1</u> 1.1-173	<u>412</u> 157-1007	<u>1.2</u> 0-2.3	<u>212</u> 59-468	<u>103</u> 77-142	<u>77</u> 18-174	<u>4.6</u> 0.14-15
pH 6 - 8	Цв.<10	<u>160</u> 48-233	<u>0.3</u> 0.1-0.7	<u>241</u> 130-350	<u>3.7</u> 1.6-7.0	<u>164</u> 58-235	<u>7.5</u> 1.2-11	<u>38</u> 26-62	<u>11.50</u> 0.07-34.3
	Цв. 10 - 100	<u>216</u> 35-839	<u>0.2</u> 0-0.9	<u>359</u> 115-1213	<u>3.9</u> 0.4-7.7	<u>242</u> 54-910	<u>35</u> 70-11.4	<u>65</u> 16-254	<u>0.50</u> 0.07-4.8
	Цв. >100	<u>213</u> 136-269	<u>0.3</u> 0.1-0.7	<u>404</u> 273-568	<u>6.6</u> 1.9-12.4	<u>286</u> 198-375	<u>76</u> 64-117	<u>30</u> 0.2-67	<u>1.30</u> 0.21-5
Смешанные и широколиственные леса									
pH<6	Цв. 10 - 100	<u>889</u> 50-2250	<u>20.0</u> 1.1-204	<u>1305</u> 503-2921	<u>4.7</u> 0.3-10.3	<u>983</u> 188-2335	<u>43.0</u> 15-76	<u>179</u> 91-342	<u>17.0</u> 5-60
	Цв.>100	<u>960</u> 600-1400	<u>2.7</u> 15-2.	<u>1342</u> 831-2213	<u>4.6</u> 1.6-7.1	<u>956</u> 398-1662	<u>117.0</u> 89-177	<u>239</u> 90-346	<u>12.0</u> 7-18
pH 6 - 8	Цв.<10	<u>2122</u> 366-4400	<u>0.3</u> 0.1-0.6	<u>2346</u> 477-4906	<u>11.0</u> 6.5-13,6	<u>2018</u> 386-4276	<u>25</u> 13-41	<u>152</u> 56-333	<u>4.3</u> 0.14-7.6
	Цв. 10 - 100	<u>1562</u> 50-4400	<u>0.4</u> 0.2-1.0	<u>1883</u> 318-4914	<u>12.0</u> 0.4-42.6	<u>1590</u> 125-4525	<u>48</u> 12.2-151	<u>130</u> 9-245	<u>7</u> 0.1-49
	Цв.>100	<u>376</u> 152-600	<u>0.7</u> 0.5-0.9	<u>619</u> 329-909	<u>3.6</u> 2.4-4.8	<u>440</u> 209-670	<u>83.8</u> 81.2-86.4	<u>149</u> 15-867	<u>16</u> 13.6-18.6

При достоверном химическом определении всех составляющих компонентов химического состава вод и хорошем показателе баланса ионов значения  $ANC_1$  и  $ANC_2$  совпадают. Разница между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и радикалами сильных кислот отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами – их сумму, т.е. буферную способность системы [114].

Американские исследователи [82] и финские [151] считают, что  $ANC_{limit}$  не должно быть менее 50 мкг-экв/л. Однако в Норвегии принято значение  $ANC_{limit} = 20$  мкг-экв/л. Понятно, что если в расчеты CL для Норвегии, где воды имеют крайне низкую природную буферную емкость, ввести  $ANC_{limit} = 50$  мкг-экв/л, то CL будут слишком низкими практически для вод всей территории этой страны. Поэтому, в более поздней работе [112] предложен дифференцированный подход к определению  $ANC_{limit}$ , когда его значение – функция объема атмосферного выпадения  $SO_4^{2-}$ . В случае если поступление из атмосферы  $SO_4^{2-}$  низкое, то  $ANC_{limit}$  может быть близким к 0, и повышаться пропорционально кислотности осадков. Исследования на Кольском Севере, где поступление сульфатов на водосборы оценивается до 2 гS/м<sup>2</sup> показали, что снижение кислотонейтрализующей способности вод менее 50 мкг-экв/л является критическим для водной фауны [46].

Концентрации техногенных сульфатов в воде ( $SO_4^{2-*}$ ) являются информативным показателем нагрузки кислотообразующих веществ на водные системы. В природных условиях поступление сульфатов пропорционально потоку катионов с водосбора.

Изложенные материалы показывают, что поверхностный подход к изучению проблемы закисления вод может приводить к серьезным просчетам в оценке и масштабах процесса.

В зоне тундры и лесотундры обследованные озера имели кислотонейтрализующую способность вод в пределах 0 – 150 мкг-экв/л, что указывает на высокую уязвимость вод данного региона к закислению. Для более 20% обследованных озер в этой зоне этот показатель был ниже критического (рисунок 3.4).

В северной и средней тайге возрастает вариабельность данного показателя, что связано с большей разнородностью ландшафтов и геологической структуры, слагающей водосборы. Основная часть озер имеет показатель ANC в пределах 100-300 мкг-экв/л. Процент озер в тайге со значениями ANC ниже критического сопоставим с тундрой и лесотундрой, при этом здесь встречаются озера с отрицательными значениями показателя (рисунок 3.4). Если мы вернемся к рассмотрению ряда других показателей химического состава вод, отраженных в таблице 3.5, то очевидно, что эти озера характеризуются низким содержанием катионов и высоким уровнем накопления техногенных сульфатов, которые доминируют в ионной композиции.

В смешанных и широколиственных лесах основная часть обследованных озер имела высокие значения ANC (более 350 мкг-экв/л), в единичных озерах – значения были в пределах

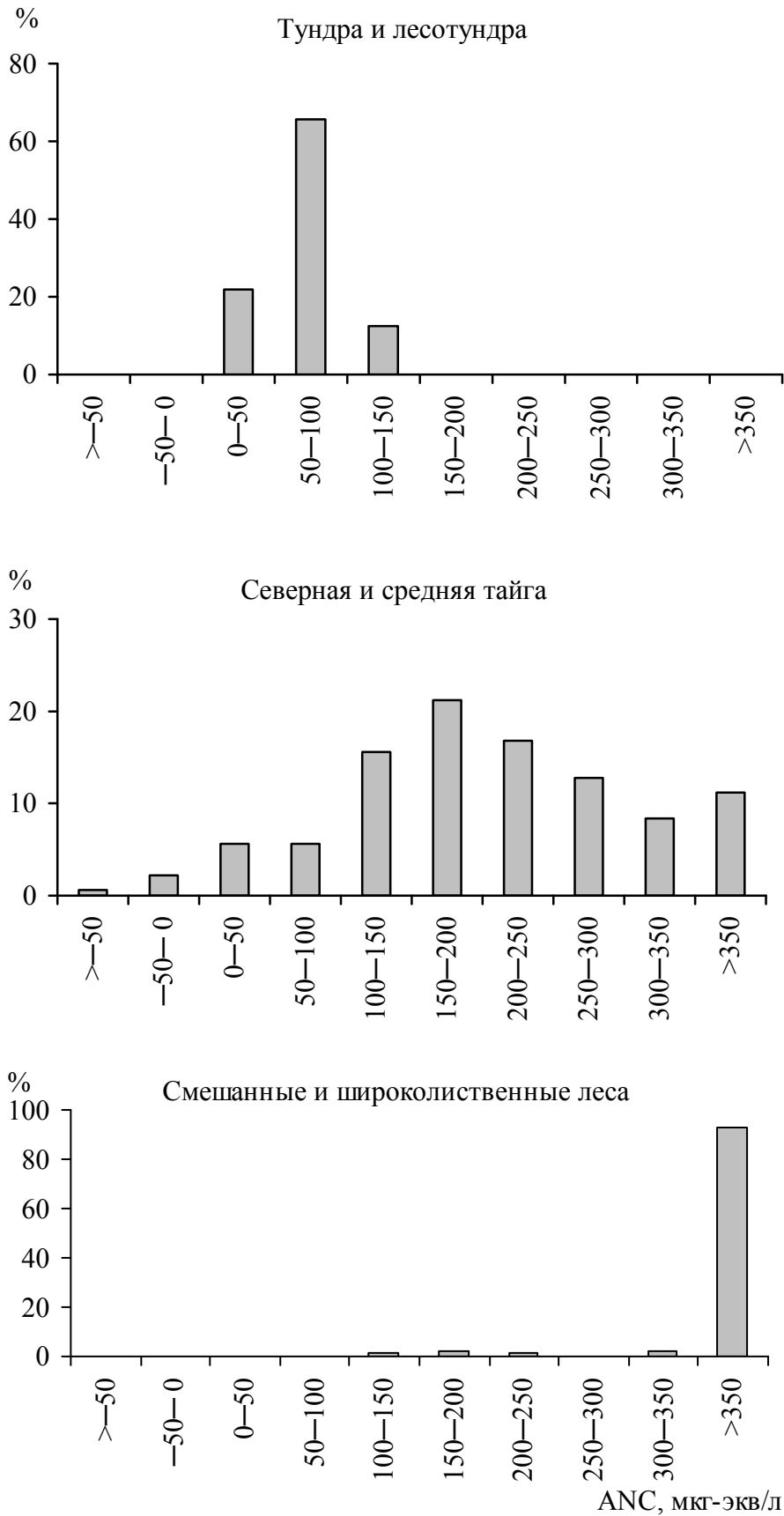


Рисунок 3.4. Распределение озер (%) в природно-климатических зонах по значениям кислотонейтрализующей способности вод (ANC, мкг-экв/л).



100 – 200 мкг-экв/л. В последних рН был менее 6, цветность вод менее 30 и в ионной композиции доминировали сульфаты техногенного происхождения (таблица 3.5).

Таким образом, антропогенное закисление имеет место на Европейской территории России, частота встречаемости кислых озер повышается от южных к более северным широтам, где уязвимость вод к кислотообразующим веществам высокая.

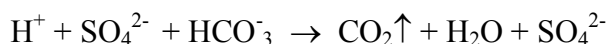
### 3.4. Вклад основных факторов в механизм закисления вод

Анализ публикаций, посвященных исследованию механизма закисления вод в различных природных условиях, показывает большую вариабельность вклада природных и антропогенных факторов в этот процесс [46, 47, 78, 83, 97, 122, 125, 129, 158]. На основе анализа литературных данных были выделены следующие основные факторы:

- замещение природных слабых кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ) более сильной серной кислотой ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), вследствие ее выпадения на водосборы из загрязненной атмосферы и сухого поглощения  $\text{SO}_2$ ;
- поступление азотной кислоты с осадками или ее высвобождение из верхнего органического слоя почв;
- вынос органических кислот (наиболее подвижной фракции гумусовых кислот) из почв и болот, расположенных на водосборе;
- ионообменные преобразования морских аэрозолей на водосборах прибрежных зон в соляную кислоту.

В большинстве случаев механизм закисления определяется комбинацией нескольких факторов, которые взаимно могут усиливать действие друг друга. Рассмотрим их взаимодействие на примере исследованных озер.

Замещение природных слабых кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ) сульфатами. Поступление серной кислоты в водные системы происходит за счет природных геологических (например, выщелачивание сульфидных руд), а также антропогенных источников (выпадения из загрязненной атмосферы или сухого поглощения). Как следует из данных по выпадению кислотообразующих агентов, выпадения сульфатов в 2-3 раза больше, чем нитратов (см. рисунок 3.3). Следует отметить, что доля сухого поглощения серной кислоты может составлять 40-80% [185]. При больших объемах поступления серной кислоты на водосборы и их сухого поглощения в воде озер происходит вытеснение сульфатами более слабых природных кислот, что сопоставимо с элементарным процессом титрования [158, 181]:



Схема, показывающая реакции, происходящие в почвах под влиянием кислотных выпадений представлена на рисунке 3.5. Приведено два примера – с высоким уровнем насыщения почв обменными основаниями (а) и низким (б). В первом случае наблюдается нейтрализация кислотных выпадений, нарастающие концентрации сульфатов в почвах нейтрализуются основными катионами, во втором – ионы водорода и сульфаты, поступающие с атмосферными выпадениями, проходят сквозь почвенную систему. Ионы водорода способствуют переходу алюминия в ионную форму, которая мигрирует в водные системы. Мобилизуемый ионами водорода атмосферы  $Al^{3+}$  в водных системах не уравнивается эквивалентами гидрокарбонатов ( $HCO_3^-$ ). Частичный переход в нерастворимую форму  $Al(OH)_3$  при взаимодействии с  $HCO_3^-$  приводит к высвобождению дополнительных ионов водорода. В [94] показано, что в результате формируемые на водосборе воды характеризуются низкими рН и высокими концентрациями  $Al^{3+}$ . В последнем случае подвижные ионы водорода и мономерный алюминий поступают в водные системы, вызывает закисление вод.

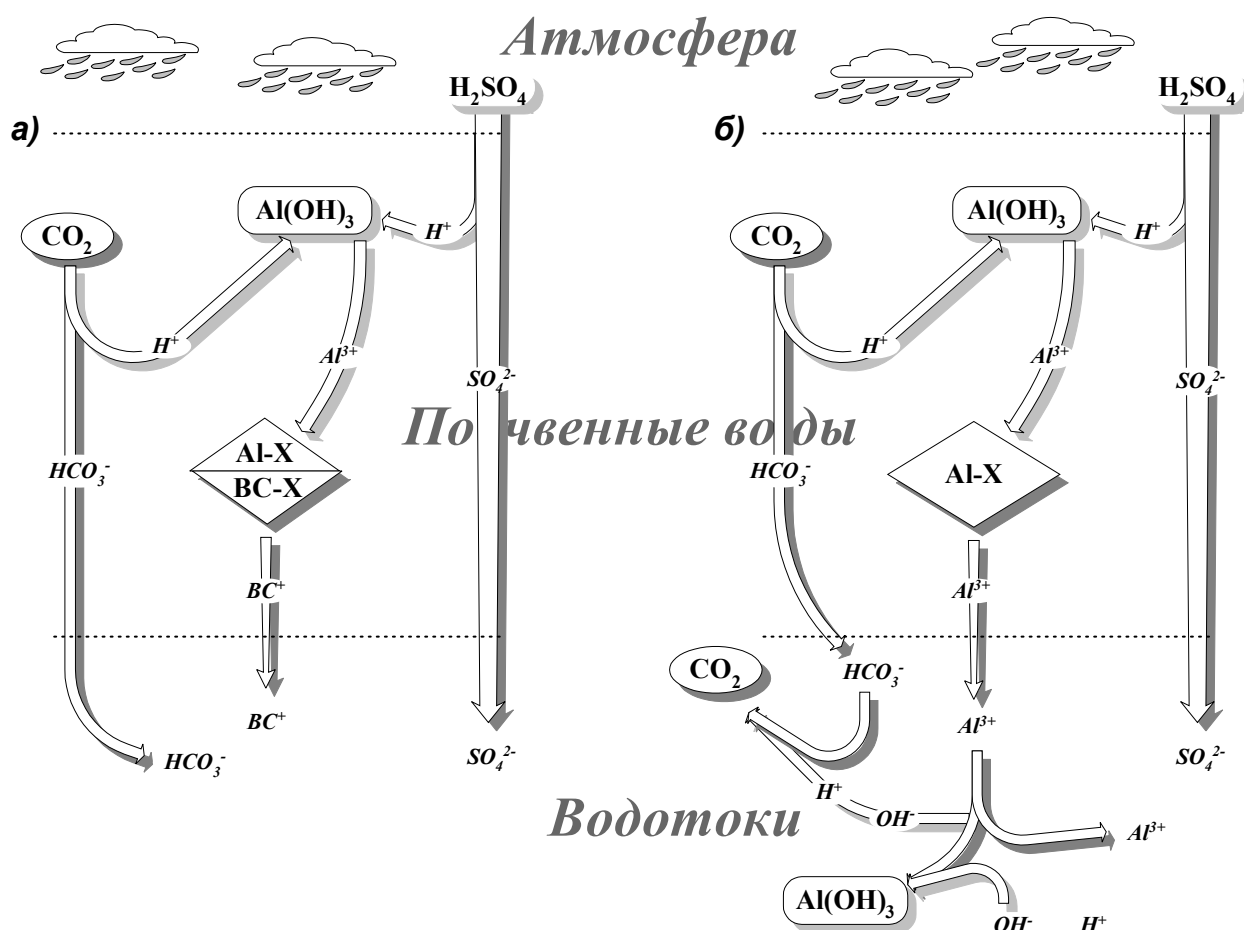


Рисунок 3.5. Схематическая иллюстрация системы почвенных реакций на поступление серной кислоты: **а** – в высоко насыщенных основаниями почвах; **б** – в отсутствии ионообменных оснований.

В большей части закисленных озер (с  $\text{pH} < 6$ ), как уже упоминалось, доминируют сульфаты. Прямой связи между выпадением серы и содержанием ее в воде не установлено, что объясняется сложными химическими реакциями на водосборе и в водоеме. Среди закисленных озер в тундро-таежной зоне таковые озера составляют 42%, в зоне смешанных и широколиственных лесов – 10.5%. Вместе с тем, накопление сульфатов высокое и в других типах озер, где доминирует органический ион (таблица 3.5).

Азотные соединения. Азотная кислота, как и серная, относится к сильным кислотам и также может выступать закисляющим агентом, вытесняя более слабые природные кислоты – гумусовые и гидрокарбонаты [78, 177, 181]. Нитраты, поступающие в поверхностные воды с атмосферными выпадениями или почвенным стоком, могут быстро утилизироваться водной биотой, высвобождая дополнительные ионы водорода. При слабом насыщении вод обменными основаниями, в период дождей  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$  мобилизуются и поступают в озерные системы, обуславливая депрессию  $\text{pH}$  [90]. Превращение нитратов на водосборе более сложное, поскольку они биологически активны и могут вовлекаться в процесс роста растительности и микробиологической массы. В слабонасыщенных катионами и органическим веществом почвах (например в высокогорных районах), механизм влияния азотной кислоты может быть сопоставим с воздействием серной, способствуя их закислению. Вместе с тем, нитратный анион способен поглощаться растительностью и депонироваться в составе органического вещества, а протоны транспортироваться в водные системы. В процессе денитрификации нитратный анион способен восстанавливаться в молекулярный азот. Сложный цикл превращений нитратов и аммония в почвах схематически представлен на рисунке 3.6.

Увеличение потока нитратов в экосистемы, в которых содержание азота лимитировано, на первых этапах, стимулирует рост растений, в дальнейшем, когда объемы поступления азотных соединений превысят потребности почвенных организмов и растений, нитраты поступают в водные объекты в больших количествах, вызывая их закисление. По степени насыщения водосбора азотом [177] выделили 4 стадии:

*0- стадия* характеризуется доминированием в круговороте азота процессов его биологического поглощения, сток нитратов с водосбора и их сезонные флуктуации отсутствуют;

*1-стадия*, на которой появляются сезонные вариации – в вегетационный сезон нитраты отсутствуют, а в период весеннего половодья возникают пиковые увеличения концентраций;

*2-стадия* - резко увеличиваются сезонные вариации, в зимний период биологическое поглощение значительно ниже поступающих потоков, что создает высокие концентрации в течение продолжительного зимне-весеннего периода;

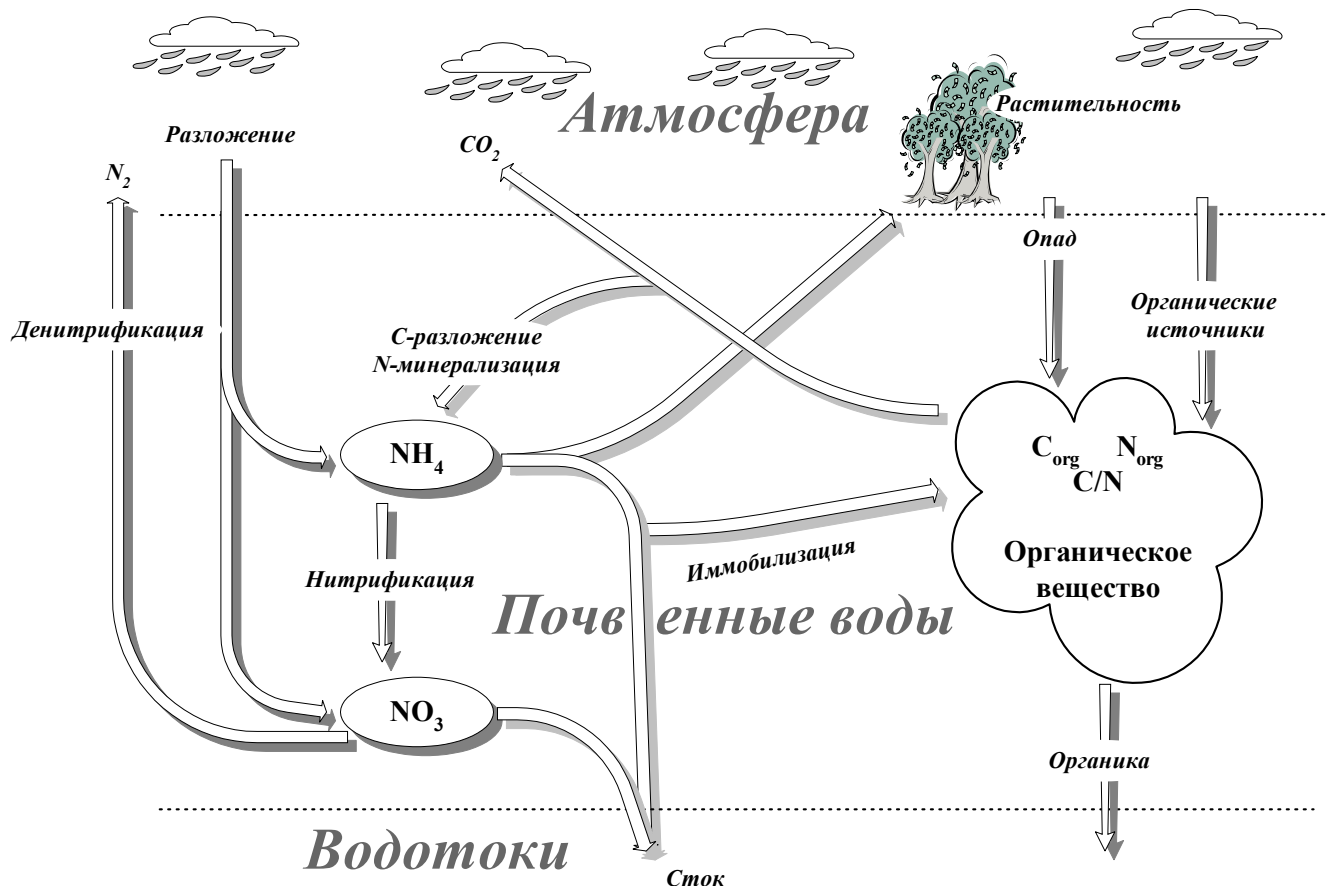


Рисунок 3.6. Схематическая иллюстрация системы почвенных превращений запаса и поступления неорганического и органического азота [94].

3- стадия, когда поступление нитратов на водосборы резко превышает потребности в них как в питательном элементе, в течение года наблюдаются стабильно высокие концентрации нитратов в ручьях, почвенных и подземных стоках, что приводит к их закислению. Зависимость насыщения вод азотом от их выпадения для Европы и Америки представлена на рисунке 3.7.

Если по объемам выпадения на водосборы нитраты в 2-3 раза ниже сульфатов (см. рисунок 3.3.), то их содержания в воде составляют десятые и сотые доли от содержания сульфатов (таблица 3.5), что свидетельствует о высокой степени утилизации данного иона в наземной и водной экосистемах, как важного биофильного элемента. Вместе с тем, содержания в воде нитратов имеют достоверную корреляцию с выпадениями окисленного ( $r = 0.66$ ) и восстановленного ( $r = 0.71$ ) азота. Несмотря на относительно низкие концентрации в водах, в закисленных озерах (с  $pH < 6$ ) он имеет функцию дополнительного усиления антропогенного закисления. В тундре и тайге его вклад в процессы закисления минимален и составляет от суммы ионов сильных кислот ( $SO_4^{2-} + NO_3^-$ ) долю от ничтожного (менее 1 %) до 15%, в смешанных и широколиственных лесах – значительно возрастает – от 5 до 25%, в отдельных озерах – до 40% (таблица 3.5).

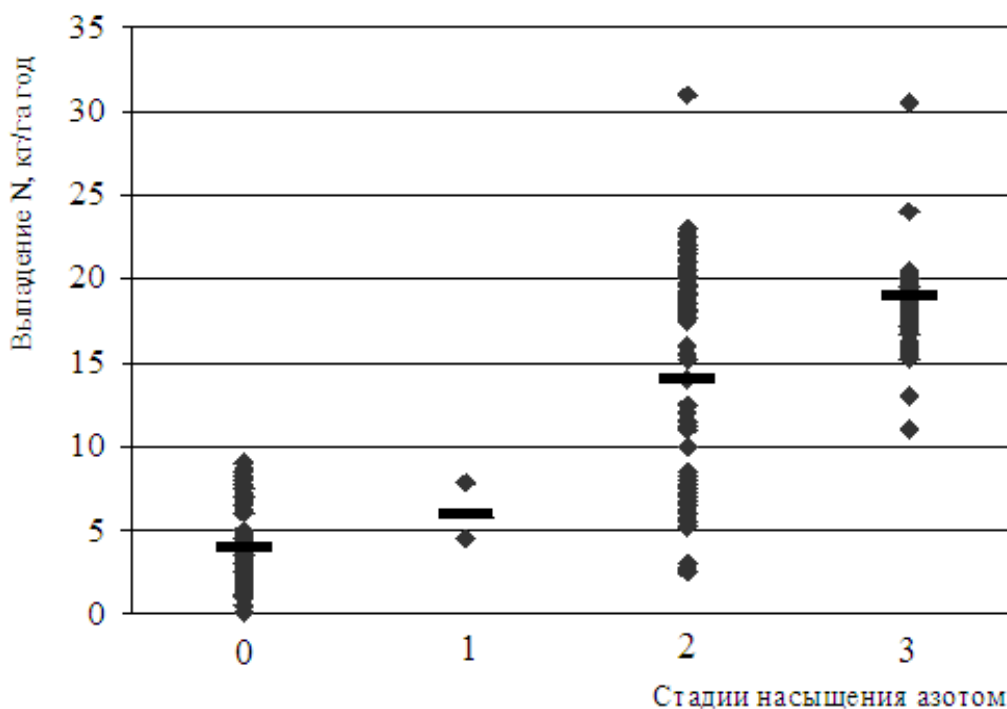
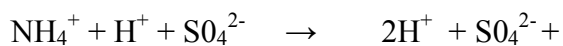


Рис. 3.7. Зависимость между атмосферными выпадениями азота (сухого + мокрого) и стадиями насыщения вод. Среднее значение обозначено горизонтальной линией. Установлено по данным мониторинга для стран Европы и Северной Америки [177].

Достаточно реактивна еще одна форма азота – аммонийная, поступающая из атмосферы в результате человеческой деятельности. Она является скрытым потенциалом в формировании отсроченной кислотности вод. Значительное влияние эта форма азота может оказывать при совместном поступлении с сульфатами. В работе [106] показано 3 возможных превращения аммонийной формы азота в почве с продуцированием ионов водорода:

$\text{NH}_4^+$  может быть обменян на ион водорода на поверхности почвы:



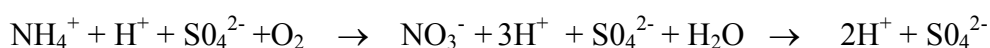
*H<sup>+</sup> ионно-обменные процессы*

$\text{NH}_4^+$  при поглощении растениями высвобождает ион водорода:



*Поглощение растениями*

$\text{NH}_4^+$  может нитрифицироваться и поглощаться растениями:



Во всех трех случаях, первоначально выпадающая из атмосферы смесь регенерируется в почве в  $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  путем восстановления без очевидного результирующего влияния  $\text{NH}_3$  на кислотность экосистемы. Другими словами, кажется, что выпадение  $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  имеет тот же самый эффект как выпадение  $\text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Однако, имеется различие: выпадение  $\text{H}^+$

приводит к быстрому закислению, в то время как закисление, обусловленное выпадением  $\text{NH}_4^+$  отсрочено по времени. Если азот почв быстро усваивается растениями, то закисление может проявиться в почве, подземных и поверхностных водах. Накопленный азот может создавать потенциал для отсроченного закисления вод. При том, если  $\text{NH}_3$  не увеличивает кислотность атмосферных осадков, то в почвах с течением времени он может становиться источником повышения их кислотности, когда депонированный в почве аммоний нитрифицируется, высвобождая дополнительные ионы водорода, которые в конечном счете поступают в водные системы.

Следует подчеркнуть, что производство удобрений, и, как следствие, возрастающая в глобальном масштабе эмиссия  $\text{NH}_3$ , приводит к краткосрочной нейтрализации атмосферных осадков, а в долгосрочной перспективе - к отсроченному закислению водных экосистем, которое сопоставимо с влиянием таких кислотообразующих газов как  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ .

Для средней и южной части России с развитым земледелием и слабо контролируемым внесением удобрений, этот механизм образования кислотности может быть также одним из факторов закисления почв и вод. Высвобождаясь из поверхности земли в атмосферу аммоний может переноситься на расстояния, осажаясь на водосборы, где насыщение почв обменными катионами невысокое, и накапливаясь, в соответствии с приведенными выше уравнениями, создавать потенциал к закислению поверхностных и подземных вод.

Органическое подкисление. В лесных и заболоченных водосборах достаточно важное значение имеет закисление вод, обусловленное увеличением содержания органических природных кислот. Органические кислоты могут в ряде случаев являться важным фактором уменьшения кислотнейтрализующей способности вод. Естественное разложение и окисление органического вещества в органогенном слое заболоченных лесных водосборов может производить протоны  $\text{H}^+$  [78, 83, 122, 129]. В течение сухих периодов протоны  $\text{H}^+$  и органические анионы накапливаются в верхних слоях почв и могут вызывать резкое снижение кислотности в ручьях и небольших озерах в периоды ливней и половодья [91]. D.F. Brakke et al. [82] своими исследованиями доказали, что водные системы в Северной Америке и на юге Норвегии с высокой цветностью вод более уязвимы к антропогенному закислению вследствие низких потоков кальция с данных водосборов.

Как правило, повышение органического и нитратного аниона происходит одновременно, что связано с синхронными процессами разложения органического вещества и нитрификации. Наряду с природными факторами (гумификацией водосборов), предопределяющим условием усиления органического закисления, являются длительность периода и интенсивность воздействия аэротехногенной нагрузки сильных кислот на лесные и заболоченные водосборы [91]. S.K. Jeffrey et al. [122] подтвердили в своих работах, что совместное действие сильных

минеральных и органических кислот способно усиливать закисление вод. В работах Н.В. Лукиной и В.В. Никонова [38], исследовавших динамику выноса органического вещества из почв в лесных экосистемах Кольского Севера, подверженных высокому уровню выпадения техногенной серы (более чем  $1 \text{ гS/м}^2 \cdot \text{год}$ ) показан феномен интенсивного процесса отмирания листвы, формирования подстилки и минерализации листвы. Ускоренное разложение органического вещества в лесных и заболоченных водосборах определяет высокий уровень выноса легкой фракции органических кислот за пределы почвенного горизонта лесных экосистем в озера в период взаимодействия атмосферных кислых осадков с почвенным горизонтом. Опосредованное воздействие сильных кислот на водосборы вызывают значительное увеличение образования фракции легкоподвижных фульвокислот, которые обуславливают дополнительное снижение pH.

Среди группы закисленных озер, включая таковые с цветными водами, сульфат-ион занимает сопоставимое значение с органическими анионами, превышая (в 24% озер от числа закисленных озер) или незначительно уступая органическому иону (в 25% озер) (таблица 3.5). В этих случаях невозможно выделить вклад этих двух факторов, поскольку процессы протекают сопряженно во времени, могут иметь импульсный характер в период дождей. В отношении этих озер можно заключить, что два фактора (или 3 с учетом поступления нитратов) обуславливают механизм закисления их вод.

Трансформация морских аэрозолей. В прибрежной зоне химический состав вод в значительной мере определяется влиянием морских аэрозолей - среди катионов доминирует натрий, среди анионов – хлор. Установлен феномен “эффекта морской соли” в процессах закисления вод [191]. Этот фактор играет значимую роль особенно в прибрежных районах. Основные катионы, включая натрий морского происхождения, замещаются в почве на ионы водорода вследствие ионообменных преобразований. На обедненных обменными основаниями водосборах натрий удерживается, а замещенные  $\text{H}^+$  экспортируются в поверхностные воды, вызывая их закисление. В ряде работ обсуждается возможность влияния морских аэрозолей на закисление вод вследствие ионообменных преобразований в почвах и активного поглощения  $\text{Na}^+$  [122, 181, 191].

D.F. Brakke et al. [83] показали, что сфагновый мох в прибрежных озерах способен преобразовывать  $\text{NaCl}$ , поглощая  $\text{Na}^+$ , что, естественно, приводит к избыточному накоплению ионов водорода в органогенном слое. Активное поглощение  $\text{Na}^+$  может предопределять длительная нагрузка сульфатов на водосборы и вызванный этим дефицит природного насыщения почв катионами ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) водосбора. В прибрежных зонах при условии техногенного загрязнения и преобразований водосбора  $\text{HCl}$  часто выступает доминирующим

фактором в депрессии рН. Эффект влияния морских аэрозолей на рН-депрессию зарегистрирован в прибрежных областях Европы и Северо-востока США [97, 122, 189].

Для выявления степени поглощения  $\text{Na}^+$  на водосборах исследованных озер, его содержание в воде было откорректировано пропорционально содержанию хлора в морской соли по формуле (22).

Отрицательные значения  $\text{Na}^*$  характеризуют степень его поглощения на водосборе и высвобождения протонов, которые могут стимулировать закисление вод. В Англии «эффект морской аэрозоли» считается ведущим фактором закисления ручьев и озер, который особенно остро проявляется в период штормов и дождевых паводков [135]. На примере динамики химического состава вод тундрового ручья в период половодья доказано влияние ионообменных преобразований морских аэрозолей на процесс закисления [47].

В наших исследованиях водосборы многих озер приурочены к прибрежным ландшафтам Баренцевого и Белого морей. Из 210 исследованных озер в тундре и тайге 4,3% была нарушена пропорция натрия и хлора в сторону избыточного содержания хлора, что свидетельствует о поступлении соляной кислоты, которая может оказывать дополнительное влияние на закисление вод. В таблице 3.6. представлена анионная композиция вод озер (%-экв.), в которых наблюдался дефицит натрия по его пропорции к морским аэрозолям. В зонах тундры и тайги для этой группы значения рН вод были ниже 6, т.е. они были закислены. Это указывает, что в механизм закисления этих озер в той или иной степени вносит вклад и HCl. В зоне смешанных и широколиственных лесов также встречены озера с дефицитом натрия, но они характеризовались реакцией среды, близкой к нейтральной, в этом случае удержание натрия на водосборе может быть связано с другими явлениями.

Анализ ионной композиции показывает, что в озерах, где  $\text{Na}^+ < 0,858\text{Cl}^-$  были высоки также содержания сульфатов и органического аниона. В ряде озер сульфаты занимали доминирующее положение, а щелочность имела нулевое или крайне низкое значение. Поэтому, в этих случаях сложно выделить ведущий механизм в процессах закисления вод. Можно заключить, что повышенный уровень выпадения сульфатов привел к обеднению водосбора обменными основаниями, что стимулировало поглощение натрия и высвобождение ионов водорода в воду. Дополнительное влияние могло оказывать разложение и вымывание органического вещества под влиянием выпадения сильных кислот.

Таким образом, в этих озерах можно предположить влияние трех основных факторов, влияющих на нарушение ионного равновесия и закисление вод: вытеснение ионов слабых кислот ионами более сильными ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ); поступление гумусовых кислот из подстилки и верхних слоев почв заболоченных и лесных водосборов; ионообменные преобразования морских аэрозолей.



Приведенные материалы показывают, что механизм кислотного закисления сложен и может определяться сочетанием нескольких факторов, наложением антропогенных факторов на природные условия формирования вод.

Таблица 3.6. Распределение анионов в водах озер со значениями  $pH < 6$  и  $[Na^+] < 0.858 [Cl^-]$ , которое указывает на относительный вклад различных анионов в закисление вод:  $n$  - число озер с указанным соотношением анионов (левый столбец) в зонах тундры и тайги от общего числа озер, в которых наблюдается дефицит натрия по отношению к их пропорциональному содержанию в морских аэрозолях.

Соотношение анионов	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sup>-</sup>	n, %
	% - экв					
Тундра (69,62° – 68,52° с.ш.)						
Cl>SO <sub>4</sub> >A>Alk>NO <sub>3</sub>	7.8	36.7	3.2	0.02	1.8	33.3
Тайга (69,27° – 60,79° с.ш.)						
Cl>SO <sub>4</sub> >A>NO <sub>3</sub> >Alk	19.5	21.8	2.9	0.06	8.3	2.5
Cl>Alk>SO <sub>4</sub> >A>NO <sub>3</sub>	7.9	19.7	18.7	0.37	6.4	2.5
Cl>A>SO <sub>4</sub> >NO <sub>3</sub> >Alk	16.2	19.5	0.0	0.07	16.6	2.5
SO <sub>4</sub> >Cl>Alk>A>NO <sub>3</sub>	20.2	7.7	4.7	0.24	1.8	10
SO <sub>4</sub> >Cl>A>NO <sub>3</sub> >Alk	30.2	15.9	0.0	0.05	3.2	5
SO <sub>4</sub> >Cl>A>Alk>NO <sub>3</sub>	17.7	17.5	4.8	0.04	11.6	2,5
SO <sub>4</sub> >A>Alk>Cl>NO <sub>3</sub>	26.3	4.5	6.9	0.10	13.7	2,5
SO <sub>4</sub> >Alk>Cl>A>NO <sub>3</sub>	18.6	6.6	14.4	0.75	3.0	15
SO <sub>4</sub> >Alk>A>Cl>NO <sub>3</sub>	13.7	6.7	12.5	0.35	10,.	2.5
A>Cl>SO <sub>4</sub> >NO <sub>3</sub> >Alk	9.1	17.4	0.0	0.06	24.7	5
A>SO <sub>4</sub> >Alk>Cl>NO <sub>3</sub>	12.0	4.2	9.5	1.03	13.5	12.5
A>SO <sub>4</sub> >Cl>NO <sub>3</sub> >Alk	16.2	12.7	0.0	0.06	23.5	2.5
A>SO <sub>4</sub> >Cl>Alk>NO <sub>3</sub>	9.6	7.6	7.5	0.04	23.7	5
A>Alk>SO <sub>4</sub> >Cl>NO <sub>3</sub>	7.3	6.0	13.5	0.04	21.3	2.5
A>Alk>Cl>SO <sub>4</sub> >NO <sub>3</sub>	5.8	7.0	10.2	0.05	27.8	12.5
Alk>SO <sub>4</sub> >Cl>A>NO <sub>3</sub>	16.9	6.2	26.6	0.87	4.5	5
Alk>SO <sub>4</sub> >A>Cl>NO <sub>3</sub>	15.6	5.1	23.6	1.81	1.5	5
Alk>A>Cl>SO <sub>4</sub> >NO <sub>3</sub>	8.3	8.6	22.4	0.02	11.3	2.5

### 3.5. Влияние кислотности вод на распределение металлов

Кислотные осадки изменяют геохимические циклы элементов, как на водосборе, так и в водоеме. Поэтому, исследование их влияния на миграцию и круговорот металлов привлекает пристальное внимание ученых. Многочисленные исследования доказывают, что в закисленных водоемах увеличивается содержание металлов в воде. Этот феномен наиболее изучен для Al, но также есть данные об увеличении содержания и других металлов в условиях закисления вод [33, 91, 124, 138, 150]. На примере озер и ручьев на Кольском Севере был установлен факт повышения концентраций ряда металлов в воде закисленных озер, особенно Al, Zn и Cd [146]. Анализ результатов исследования более 300 озер скандинавских стран выявил достоверную зависимость  $H^+$  и содержания таких металлов как Cd, Zn, Co и Pb, что указывает на мобилизацию этих элементов кислотными осадками из слагающих водосборы пород [171].

Следующие механизмы могут способствовать повышению уровней содержания металлов в водных объектах при их закислении.

- Ускорение процессов химического выветривания металлов из минеральных пород. Этот механизм может быть определяющим для пород, легко подверженных химическому выветриванию или при наличии металлосодержащих геохимических провинций.

- Увеличение выноса металлов из почв в соответствии с балансом водных растворов при поступлении сильных кислот. При низком насыщении почв основными обменными катионами, сильные кислоты вовлекают металлы в транспортные потоки, что способствует выносу их в водные системы.

- Высвобождение их из органического материала в наземных экосистемах под влиянием ускоренных процессов отмирания и разложения органических веществ на водосборах и в самом водоеме.

- Связывание металлов органическими лигандами, транспорт их в составе металлорганических комплексов с водосбора как следствие ускоренного кислотными осадками образования и повышенного выноса органических анионов. Этот механизм может иметь значение в лесных и заболоченных водосборах.

- Диффузия металлов из донных отложений при десорбции вследствие изменения условий среды и минерализации накопленного органического вещества. Донные отложения, как широко известно, депонируют металлы, а при изменении окислительно-восстановительных условий в придонных слоях металлы могут высвобождаться в воду.

Анализ распределения группы металлов (Al, Zn, Mn, Fe, Cu, Pb, As и других) в закисленных озерах и в озерах с водами, близкими к нейтральным, выявил интересные закономерности их поведения в зависимости от цветности вод (рисунок 3.8). Следует отметить,

что в предшествующих работах, как правило, не учитывался показатель цветности вод, отражающий содержание гуминовых кислот. Классическим примером поведения лабильных элементов в закисленных водах является алюминий. Его содержание значительно более высокое в кислых водах, при этом в кислых цветных – наибольшее. Это свидетельствует о его миграции как в виде ионов, так и в связанной форме с органическими лигандами. Цинка также больше в кислых озерах, цветность практически не влияет на его миграцию в водные объекты. Распределение марганца показывает, что его содержания возрастают с повышением цветности, при этом в кислых водах более значительно. Содержания свинца в кислых прозрачных озерах выше, однако в цветных водах закономерность обратная.

Содержание железа возрастает значительно с повышением цветности вод, при этом в нейтральных высокоцветных водах его содержание значительно выше, чем в кислых. Это указывает на миграцию в озера в составе органических лигандов, рН вод на этот процесс не влияет. Эти данные коррелируются с данными по миграции железа в ручьи в период половодья, которые доказали сильную связь его концентраций с содержаниями органического вещества [47]. Аналогично поведение меди, но ее содержание не столь резко нарастает в цветных водах. Содержание марганца также возрастает в высокоцветных водах, но более значимо в кислых водах. В работе [33] показано, что миграция меди, свинца и других металлов возрастала в присутствии гумусовых кислот, что согласуется и с нашими данными. Следует отметить, что марганец, как и железо сопутствует водам, обогащенным гумусом [49]. Кислая среда ограничивает миграцию мышьяка и других анионогенных элементов, поэтому в закисленных озерах содержания этого элемента самые низкие.

Наши данные исследований распределений металлов в кислых водах подтвердили общую закономерность – нарастания большей части металлов при закислении вод. Вместе с тем позволили выделить 3 класса миграционной активности металлов в водах различной цветности и рН вод: 1) активное выщелачивание и миграция в виде ионов в закисленных прозрачных водах (типичные примеры – алюминий, цинк, кадмий); 2) преимущественная миграция в составе органических лигандов (типичные примеры - железо, марганец, медь); 3) ограничение миграционной активности в кислых водах (мышьяк, селен). Вместе с тем, может иметь место феномен совместного влияния выщелачивания ионов и миграции в составе органических лигандов, чем мы объясняем распределение таких элементов как марганец, алюминий, свинец и другие металлы в поверхностных водах суши.

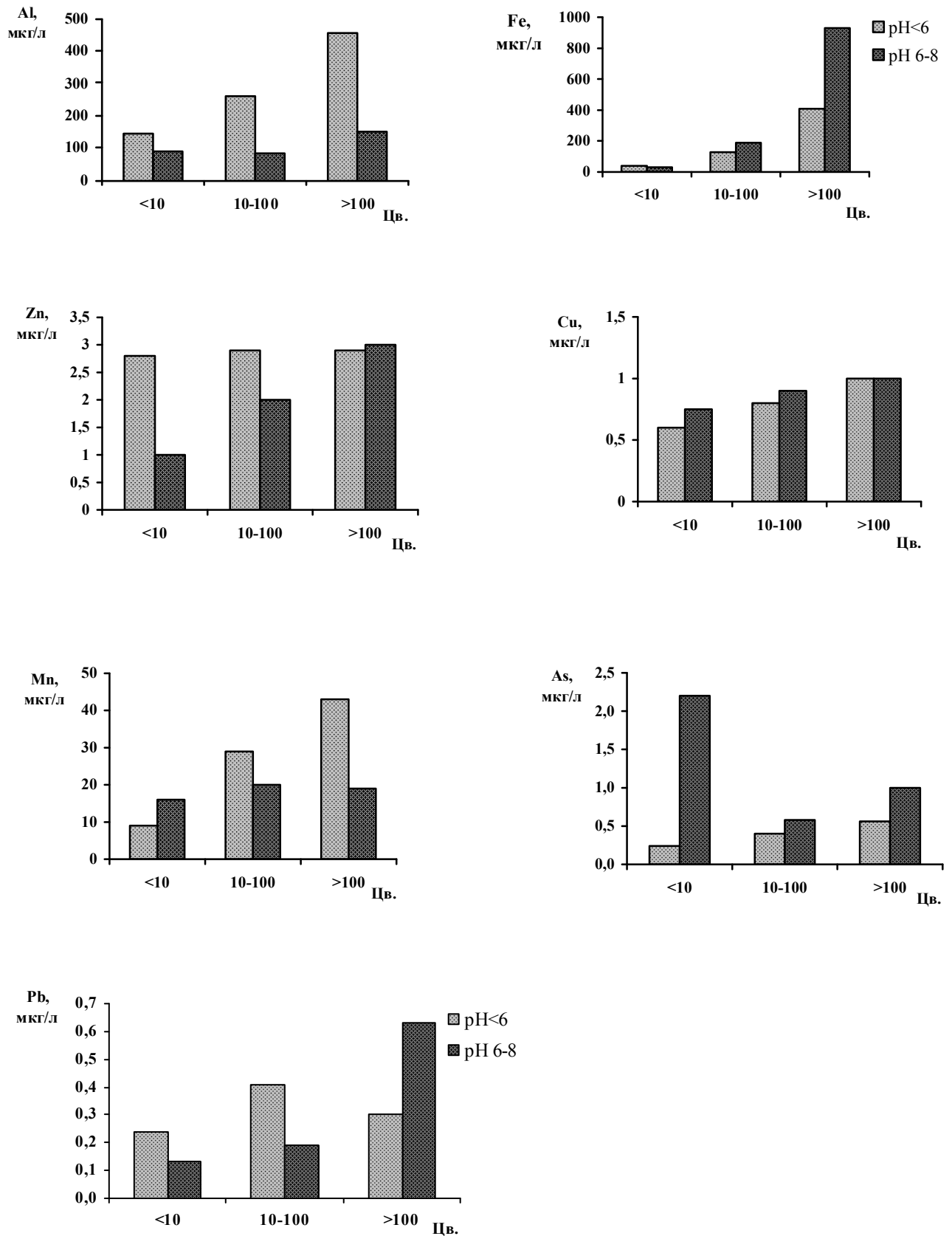


Рисунок 3.8. Содержания металлов (мкг/л) в водах озер в зависимости от цветности и значений pH.

### 3.6. Критические нагрузки и их превышения

Определение способности водосбора к нейтрализации кислотных выпадений (буферной емкости) требует исследования множества сложных геохимических процессов, протекающих на водосборе под влиянием поступающих из атмосферы кислот или их сухого поглощения, а также критических уровней снижения кислотонейтрализующей способности вод для биологических систем.

В последние годы в мировой науке широко используется концепция критических нагрузок (CL), как научно-обоснованная методология для определения допустимых воздействий кислотообразующих веществ на водосборы [88, 114, 115, 145].

Метод расчета CL основан на определении изменения природного насыщения основаниями вод, т.е. снижения их буферной способности. Если способность водосбора к выщелачиванию основных катионов высокая, то закисление может не проявляться, если низкая – то процесс будет развиваться более стремительно. В фокусе метода – определение способности водосбора к нейтрализации сильных кислот. При этом запас кислотонейтрализующей способности ( $ANC_{limit}$ ) не должен быть ниже уровня, опасного для водных обитателей [112].

Содержание основных катионов в водоеме ( $BC_t$ ), обеспечивающих буферные свойства вод, – результат баланса между их химическим выветриванием ( $BC_w$ ), ионообменными процессами ( $BC_i$ ), атмосферным выпадением ( $BC_{dep}$ ) и биологическим поглощением ( $BC_u$ ):

$$BC_t = BC_w + BC_i - BC_u + BC_{dep} \quad (25)$$

Природное поступление (в доиндустриальный период) основных катионов в водные системы обеспечивался преимущественно за счет  $BC_w + BC_{dep}$ , а  $BC_i$  имели относительную стабильность во времени. Значения  $BC_u$  в низкоминерализованных и низкопродуктивных уязвимых к закислению водах крайне незначительны. Поэтому CL, определяемые как численное значение природной буферной емкости для конкретных озер, находятся как химическое выветривание катионов с водосбора до значений, обеспечивающих  $ANC_{limit}$ :

$$CL = ([BC_o^*] - [ANC_{limit}]) Q - BC_d^* \quad (26)$$

где:  $BC_o^*$  – сумма катионов (природное содержание) с коррекцией на концентрацию морской соли, Q – сток с водосбора,  $BC_d^*$  – выпадение катионов.

Все показатели определяются как поступления элементов в мг-экв/м<sup>2</sup>год. В прибрежных зонах содержание основных катионов и сульфатов корректируется для устранения влияния морских аэрозолей. Принимается, что Cl в пресных водах, уязвимых к закислению, имеет преимущественно морское происхождение.

В природных условиях поступление сульфатов пропорционально потоку катионов, поэтому для восстановления содержания последних в водах до-индустриального периода рассчитываются зависимости между компонентами химического состава вод в фоновых районах, где влияние техногенных источников поступления сульфатов минимально. Для Норвегии была получена зависимость:

$$[\text{SO}_4^*]_o = 15 + 0,16 \times [\text{BC}^*]_t \quad [114]. \quad (27)$$

Учитывая большую вариабельность содержаний сульфатов и основных катионов на исследованной территории для корректного расчета критических нагрузок нами были рассчитаны эти зависимости для различных природно-климатических зон:

Зоны тундры и северной тайги (Кольский п-ов):

$$[\text{SO}_4^*]_o = 15,3 + 0,02 \times [\text{BC}^*]_t, r=71, p=0.001 \quad (28)$$

$$\text{Зона средней тайги (Карелия): } [\text{SO}_4^{2-*}]_o = 15.4 + 0.11 \times [\text{BC}^*]_t, r=64, p=0.001 \quad (29)$$

Зоны смешанных и широколиственных лесов:

$$[\text{SO}_4^*]_o = 15.2 + 0.05 \times [\text{BC}^*]_t, r=0.68, p=0.001 \quad (30)$$

Природное насыщение вод катионами конкретного водоема в естественном состоянии может быть определено исходя из современного их содержания с учетом изменения  $\text{BC}_i$  и снижения насыщения вод обменными основаниями ( $\Delta\text{BC}$ ) под воздействием долговременного поступления сильных техногенных кислот на водосборы:

$$\text{BC}_o^* = [\text{BC}^*]_t - F \Delta([\text{SO}_4^*] + [\text{NO}_3]) = [\text{BC}^*]_t - F ([\text{SO}_4^*]_t + [\text{NO}_3]_t - [\text{SO}_4^*]_o + [\text{NO}_3]_o). \quad (31)$$

Скорость изменения природного насыщения вод катионами под влиянием длительного поступления техногенных кислот определяется фактором -  $F = \Delta\text{BC}/\Delta\text{AN}$ , т.е. как соотношение изменения содержания катионов на увеличение поступления сильных кислот ( $\Delta\text{AN}$ ). Этот фактор может варьировать от близких к нулю значений (для слабонасыщенных основаниями вод) до единицы (для вод с высоким содержанием катионов).

Приемлемый алгоритм для расчета  $F$  предложен в работе [82]:

$$F = \sin(\pi/2) [\text{BC}]_t / S, \quad (32)$$

где  $S$  – концентрация катионов в озерах, при которой вынос катионов с водосбора пропорционален потоку сульфатов, и принята, ориентируясь на средние содержания 400 мкг-экв/л для зон тундры и тайги, 1100 мкг-экв/л – для смешанных и широколиственных лесов.

Таким образом, определены необходимые условия оценки поступления потока катионов в водные системы, обеспечивающих нейтрализацию техногенных кислот, при наличии полной и корректно полученной гидрохимической информации. Полученные результаты могут выражаться в мг-экв/м<sup>2</sup>год, а также пересчитываться в гS/м<sup>2</sup>год.

Показатель допустимых уровней снижения кислотонейтрализующей способности вод

(ANC<sub>limit</sub>), предотвращающих экосистемы от деградации, - ключевой этап при расчете CL. ANC отражает запас или дефицит буферной емкости вод, т.е. способность водной системы к нейтрализации техногенных кислот. Выше приведено краткое обоснование, что в для ЕТР критическим уровнем снижения ANC может быть принято значение 50 мкг-экв/л, которое и было внесено в формулу.

Наименьшей способностью противостоять кислотным выпадениям характеризуется тундра. Почти 75% исследованных здесь водосборов способны к нейтрализации не более 50 мг-экв/м<sup>2</sup>год техногенных кислот и около 10% озер имеют отрицательные значения, что свидетельствует об отсутствии буферных свойств (рисунок 3.9).

Достаточно высокая уязвимость характеризует водосборы тайги: 5% озер имеют отрицательные значения, около 20% - низкие. По мере продвижения на юг способность водосборов противостоять кислотным выпадениям повышается. Около 15% из обследованных озер в смешанных и широколиственных лесах характеризуются значениями CL от 0 до 100 мг-экв/м<sup>2</sup>год. В этих зонах распределение значений CL имеет высокую вариабельность и более 60% исследованных водосборов имеют высокий потенциал для нейтрализации кислотных выпадений. Большая часть водосборов способна к нейтрализации более 200 мг-экв/м<sup>2</sup>год кислотных выпадений, что свидетельствует об устойчивости их водных систем к кислотным нагрузкам (рисунок 3.9).

Показатель превышения критических нагрузок является интегральным, отражающим степень необходимого снижения уровня выпадения кислотообразующих веществ. Его расчеты позволяют определить численные значения допустимых выпадений кислотообразующих веществ на конкретные водосборы, выявить наиболее уязвимые из них и обосновать необходимый уровень снижения выбросов соединений серы и азота в атмосферу.

Превышение критической нагрузки (CL<sub>ex</sub>) рассчитывается как разница между объемом выпадения техногенных сульфатов SO<sub>4 dep</sub><sup>\*</sup> и значениями критических нагрузок для данного водосбора с учетом BC<sub>dep</sub><sup>\*</sup> в составе пылевой эмиссии:

$$CL_{ex} = CL - SO_{4\text{ dep}}^* - NO_{3\text{ dep}} + BC_{\text{dep}}^* \quad (33)$$

где SO<sub>4 dep</sub><sup>\*</sup> - выпадения техногенных сульфатов, NO<sub>3 dep</sub> - нитратов, BC<sub>dep</sub><sup>\*</sup> - выпадения катионов, способных нейтрализовать кислотообразующие агенты.

Данные величины могут быть выражены в мг-экв/м<sup>2</sup>год, так и гS/м<sup>2</sup>год. В настоящее время сложно найти данные по выпадениям техногенной серы для каждого водосбора. Для Европы используются данные ЕМЕП в укрупненном масштабе [99].

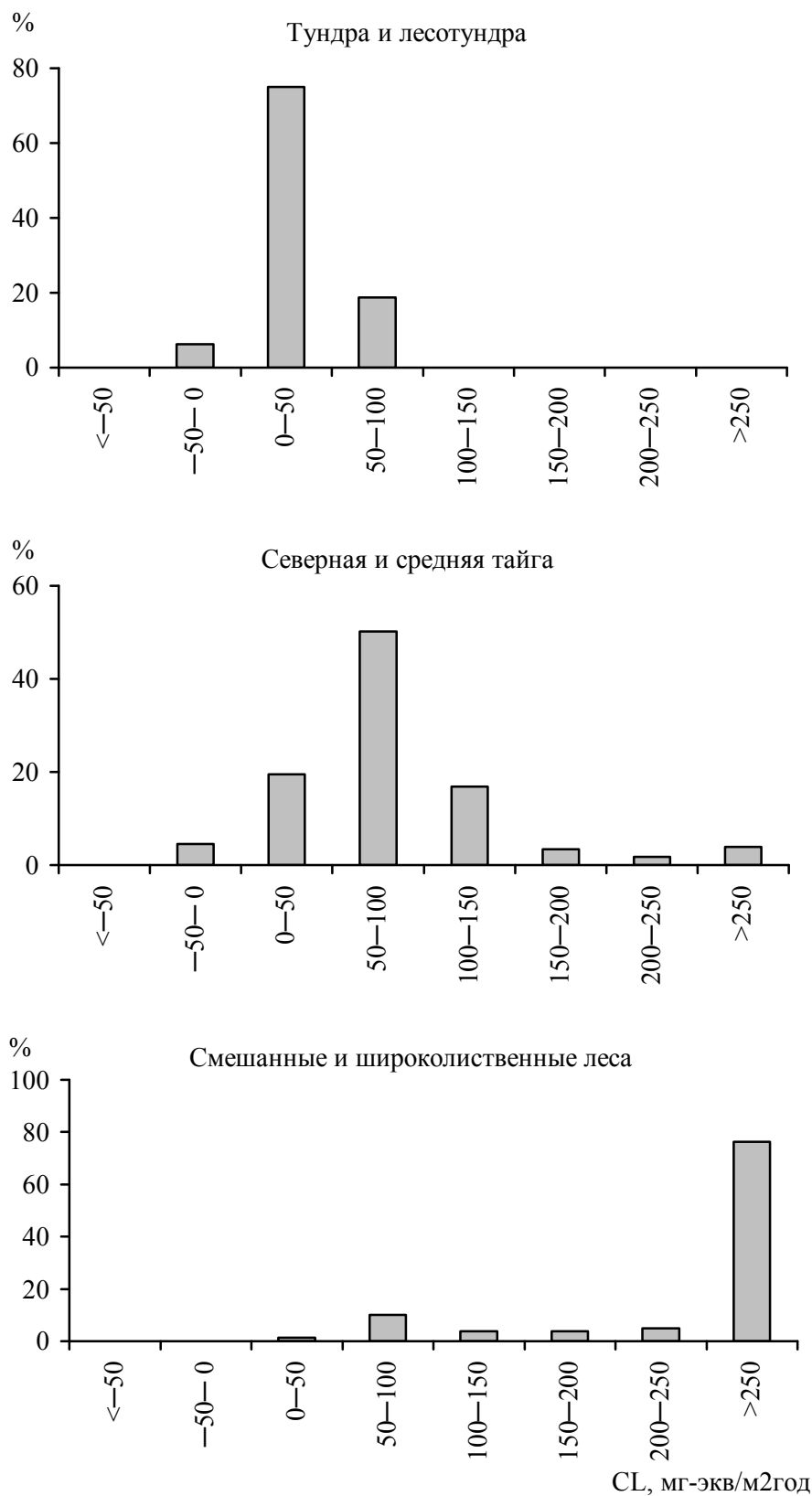


Рисунок 3.9. Распределение озер (%) в природно-климатических зонах по значениям критических нагрузок (CL, мг-экв/м<sup>2</sup>год) выпадений кислотообразующих веществ.



В случае, когда выпадения техногенных кислот превышают критические нагрузки создаются условия для развития закисления вод. Апробирование методики для водных систем Европейской части России показывало, что в тундре процент озер, которые имеют потенциал к закислению максимален – почти 60%. По мере движения к югу, в зоне тайги превышения СЛ характерны только для 10%. В зонах смешанных и широколиственных лесов такие водосборы не обнаружены (рисунок 3.10).

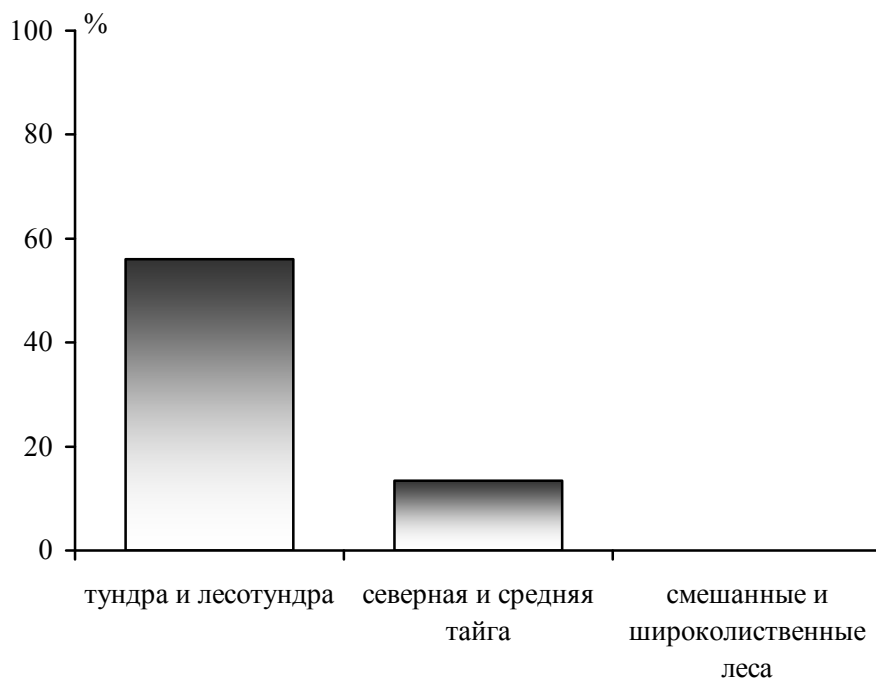


Рисунок 3.10. Количество озер (%) в природно-климатических зонах, для которых превышены критические нагрузки.

## ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОБЛЕМА ЭВТРОФИРОВАНИЯ

В глобальном масштабе рост народонаселения и необходимость его обеспечения пищевой продукцией приводит к экстенсивному развитию сельского хозяйства. Существенный вклад в загрязнение вод биогенными и органическими веществами обусловлен стоком с сельхозугодий и скотоводческих ферм, которые вызывают эвтрофирование водных объектов. Изучение процессов эвтрофирования занимает одну из ведущих позиций в лимнологической науке. Избыточное поступление фосфора и азота, в основном из с/х и других антропогенных источников, привело к интенсивному развитию водорослей – «цветению вод». С середины прошлого века наряду с исследованиями данного процесса стали активно развиваться исследования по управлению состоянием озер и рек, в частности снижением потока биогенных элементов в водные системы. В развитых странах Европы и Северной Америки снизилось использование удобрений в последние десятилетия и их сток в водные системы. По данным ряда научных исследований и мониторинга, в Европе обозначилась тенденция олиготрофикации водных объектов как следствие успешного управления потоками фосфора с водосборов. В развивающихся странах, наоборот, нарастает антропогенное поступление биогенных элементов (рисунок 4.1), поэтому проблема эвтрофирования вод остается актуальной в XXI веке.

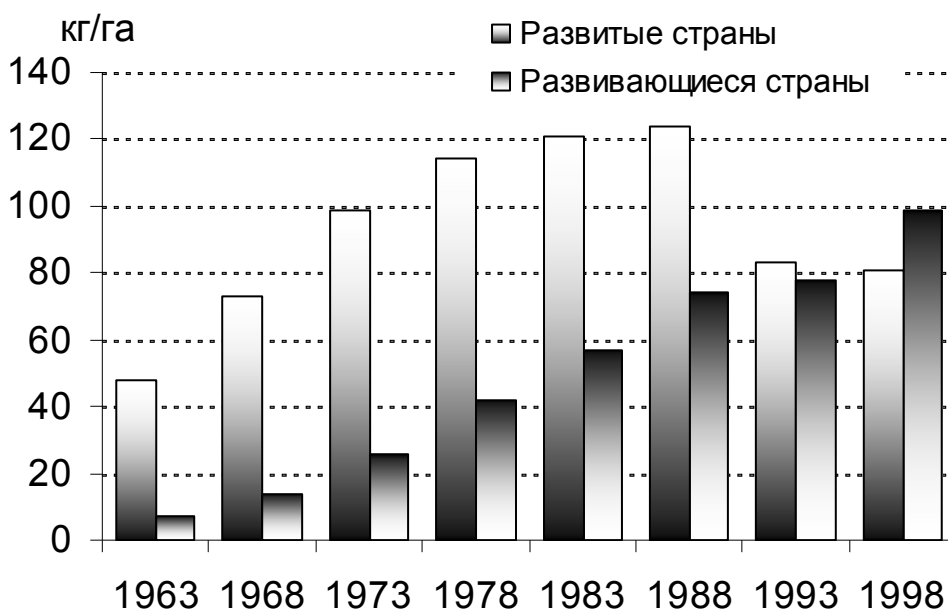


Рисунок 4.1. Мировое использование удобрений в развитых и развивающихся странах [77].

Несмотря на то, что многие водные объекты могут быть удалены от прямого влияния каких-либо сельхоз-угодий и источников загрязнения, преобразования водосборов могут происходить вследствие общехозяйственной деятельности человека в регионе и рассеивания фосфора и азота в региональной и глобальной масштабах. Несмотря на установленные прямые корреляции между притоком биогенных элементов и эвтрофированием водных систем, этот процесс управляется сложными биогехимическими процессами, протекающими как на водосборе, так и водоеме.

Цель данной главы – дать оценку распределения и соотношения биогенных элементов и органического вещества (ОВ) озер в широтном диапазоне, определить трофический статус озер, лимитирование продукционных процессов и представить классификацию озер для различных природно-климатических зон.

#### **4.1. Условия, благоприятствующие эвтрофированию вод**

Водоемы могут подвергаться природной эвтрофикации за счет естественного поступления биогенных веществ. Однако природная эвтрофикация представляет собой достаточно медленный процесс, который иногда растягивается на тысячи лет. Резкое возрастание скорости накопления органического вещества и питательных элементов в озерах под влиянием человеческой деятельности на водосборах (урбанизация, коммунально-бытовые стоки, органические и минеральные удобрения, смываемые с полей во время складирования и после внесения в почву, смыв плодородного слоя почвы, особенно после распашки склонов, животноводство, рекреация и др.) приводит к неконтролируемому поступлению фосфора, азота и органических веществ.

В природных водах фосфор присутствует в виде неорганических и органических растворенных соединений, а также в виде взвесей неорганического и органического происхождения. Основным фактором, определяющим концентрацию фосфора в естественных водоемах, является обмен между его неорганическими формами с одной стороны, и живыми организмами с другой. Этот обмен осуществляется при двух противоположно направленных процессах – фотосинтезе и разложении органического вещества. При дополнительном его поступлении в составе стоков данное соотношение меняется и происходит накопление фосфора в водоемах с комплексом последующих нарушений в экосистеме [66].

В водоемах, находящихся под сильным антропогенным воздействием, резко уменьшается активность микробиологических процессов, связанных с разложением органического вещества.

Нарушение сбалансированности влечет за собой существенные изменения интенсивности процессов не только в водной толще, но и в донных отложениях.

Два основных условия определяют интенсивность и особенности эвтрофирования вод – биогенная нагрузка и скорость водообмена. Общее признание получило стимулирующее действие таких веществ как фосфор и азот, а иногда и углерод. Их круговорот имеет сходные черты, но для фосфора отсутствует обратный путь в газовую фазу, и поэтому он часто накапливается в озерах и водохранилищах, являясь фактором пролонгированного развития процесса при сокращении объемов поступления биогенных элементов в водоем. Результирующий эффект их нагрузки будет определяться не только внешней нагрузкой биогенных элементов, но и особенностями водосбора и самого водоема: объема воды, максимальной глубины, площади водосбора, площади водной поверхности, ежегодного притока и оттока воды, площади и объема гипolimниона. Ингибирующими факторами эвтрофирования являются течения, ветро-волновое перемешивание, мутность воды, загрязняющие вещества, низкие температуры воды.

Эвтрофированию наиболее подвержены водоемы с медленным движением вод (озера) [66]. Особенно актуальна данная проблема для стран с высокой плотностью населения и развитым сельским хозяйством, в том числе – центральной части России.

#### **4.2. Природные циклы биогенных элементов и их изменение под влиянием человеческой деятельности**

Предварительно кратко следует остановиться на особенностях биогеохимических циклов биогенных элементов как фактора лимитирования или обогащения их содержания в водоемах. В литературе накоплен большой материал по данному вопросу, но мы затронем лишь общие черты.

Для P и Si основным источником поступления в водоемы является литосфера, кларки содержания которых в земной коре по А.П.Виноградову [13] следующие: 0.093, 29.0. При крайне низком содержании фосфора в горных породах биотическое его поступление (минерализация продуктов жизнедеятельности и органических остатков организмов и растительности) превалирует над выветриванием горных пород. В водоемах и океане седиментация выключает P из оборота, но анаэробные условия возвращают его совместно с Fe, Al, Mn. Распространенность C и N в литосфере еще меньше, чем P: C – 0.023 (в изверженных – 0.02, а осадочных – 1), N – 0.0019 (в изверженных – 0.002, а осадочных – 0.06). Для C и N более важным источником является атмосфера, из которой C ассимилируются наземной растительностью в процессе фотосинтеза, а N фиксируются свободными микроорганизмами и

клубеньковыми бактериями, а в водоемах сине-зелеными водорослями. Замыкаются биотические круговороты С и N через дыхание организмов (с выделением  $\text{CO}_2$ ) и денитрификацию (с выделением  $\text{N}_2$ ). Также для природных вод, особенно северных регионов, в качестве дополнительного источника выступает растворимость  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  в воде, причем первого на порядок выше, чем второго, а их растворимость падает с увеличением температуры – вдвое при повышении температуры с  $0^\circ$  до  $24^\circ\text{C}$ .

Природные циклы элементов претерпели существенные изменения вследствие человеческой деятельности. В таблице 4.1 представлены оценки глобальных изменений количеств включенных в оборот С, N, P начиная с 1700 годов по [134]. По данным оценкам именно изменение землепользования в целом приводит к значительному увеличению их стока из почвенных горизонтов в водоемы, а уже потом применение удобрений. Немаловажным является поступление элементов с атмосферными осадками и даже озера, не получающие прямых стоков, подвержены изменениям окружающей среды. Поступление элементов с атмосферными осадками уменьшается к югу. Так по оценкам С.П. Китаева [26] удельный вес солей атмосферных осадков в минерализации воды водоемов в среднем составляет от 50% в тайге до 15% в степях; для тайги Карелии концентрации аммонийного и нитратного азота и минерального и органического фосфора в атмосферный осадках больше, чем в воде озер ( $\text{NH}_4^+$  380 и 45,  $\text{NO}_3^-$  57 и 39,  $\text{PO}_4^{3-}$  9 и 3, Pорг 11 и 19 мкг/л соответственно в осадках и воде), также на водосборной площади удерживается калий, сульфаты. Важно отметить, что сухие выпадения фосфора – важный источник в водных экосистемах, доля которого в общем поступлении фосфора из атмосферы может возрастать до 80% при уменьшении среднегодового количества осадков менее 500 мм/год [69], что имеет огромное значение для аридных водоемов.

Таблица 4.1. Изменение количеств ( $10^9$  т), включенных в оборот С, N, P, в результате различных проявлений антропогенной деятельности [134] (прочерк – данный вид антропогенной деятельности не изменяет оборот элемента).

Антропогенная деятельность	Период	С	N	P
Эмиссия	1850-2000	280	1.27	-
Землепользование	1700-2000	200	6.3	2.26
Удобрения	1920-2000	-	2.2	0.56
Сточные воды	1700-2000	9.3	1.9	0.26
Моющие средства	1945-2000	-	-	0.03

Почва является важным звеном на пути миграции биогенных веществ, регулирующая функция которой зависит от интенсивности биологических процессов, состава и емкости поглощения почв, температурных условий и увлажненности территории. Гуминовые вещества выполняют аккумуляционную функцию, которая заключается в накоплении важнейших элементов питания живых организмов (до 90 % всего азота, половины и более фосфора и серы, а также калия, кальция, магния, железа и практически всех необходимых микроорганизмам микроэлементов) [20]. Характеристики гумусового горизонта почв различных природных зон представлены в таблице 4.2, они отражают биотермическую направленность аккумуляции и трансформации органического вещества: рост к югу содержания органического углерода (Сорг), запасов Сорг как характеристики степени гумификации, суммы гуминовых кислот (Сгк) и ее фракции, связанной с кальцием (ГК-2) при снижении нерастворимого остатка органического вещества почв – гумина, а также доли (Сгк/Сфк) кислоторастворимого ОВ почв – фульвокислот (Сфк).

Во второй части таблицы 4.2 приведен средний процентный химический состав различных почв и вод озер в зоне их распространения. Вполне естественно, что в весовом отношении максимум содержания в почвах приходится на Si (как минеральной основы), а в водах озер на Са и неорганический и органический С. В водах водоемов на долю органического С в виде разнообразных органических соединений различного происхождения приходится значительное содержание, причем снижение его относительного содержания к югу происходит не только вследствие роста минерализации за счет легкорастворимых солей, но и значительном возрастании скорости разложения органического вещества и соответственно неорганического С, заметим что и в почвах доля труднорастворимого ОВ снижается (таблица 4.2). При низкой растворимости кремнезема, несмотря на то, что его растворимость повышается с ростом рН и температуры, распределение Si в зональном плане обратно вышеупомянутым условиям растворимости вследствие усиления разрушения кремнезема фульвокислотами (в северных регионах) и его высокого потребления наземной растительностью (в южных регионах). Годовое биологическое потребление для тундры составляет 0.02-0.1, тайги – 0.5-2, степей – 5-5.5 (за счет злаков) т/км<sup>2</sup> [17]. В водоемах обратная тенденция поддерживается вследствие того, что в северных регионах, где наибольшее распространение имеют диатомовые водоросли, помимо кремнезема минерального происхождения большая доля составляет кремний биомассы диатомовых. Доминирование в водах кальция и гидрокарбонатов объясняется в северных регионах выносом карбонатов из кислых почв малой емкости поглощения (преобладание фульвокислот), в южных регионах – хотя емкость поглощения почв высокая (увеличение доли гуминовых кислот), доля кальция больше вследствие как распространенности карбонатных

Таблица 4.2. Средние значения показателей гумусного состояния горизонта А почв различных природных зон и средний химический состав почв (числитель) и озер (знаменатель), водосборы которых расположены в зоне их распространения.

Почвы (природная зона)	Гумусное состояние горизонта А почв по [56]							Средний химический состав почв по Кудрину С.А. [13] и озер (данные автора)						
	C <sub>орг</sub> , %	Запас C <sub>орг</sub> , т/га в слое 0-100 см	ГК-2	Сумма		Гумин	C <sub>ГК</sub> /C <sub>ФК</sub>	C <sub>орг</sub>	C <sub>неорг</sub>	N	P	Si	K	Ca
				C <sub>ГК</sub>	C <sub>ФК</sub>									
Болотные торфяные	-	-	-	-	-	-	-	<u>53.33</u> 52.37	= 5.34	<u>1.900</u> 1.170	<u>0.200</u> 0.051	<u>0</u> 7.72	<u>0.30</u> 1.75	<u>1.20</u> 7.44
Тундровые (тундра и лесотундра)	1.7	90	1.5	11.6	24.2	67.4	0.48	<u>3.49</u> 22.26	= 3.55	<u>0.125</u> 0.600	<u>0.105</u> 0.025	<u>29.7</u> 5.28	<u>2.07</u> 1.68	<u>2.14</u> 5.80
Глеево-подзолистые (северная тайга)	0.6	35	1.5	14.0	27.0	57.2	0.54	<u>1.13</u> 38.07	= 8.91	= 1.660	<u>0.105</u> 0.068	<u>33.85</u> 8.20	<u>2.50</u> 2.71	<u>0.80</u> 10.68
Подзолистые (средняя тайга)	0.9	60	0.8	10.1	17.0	63.5	0.61	<u>0.66</u> 38.06	= 9.46	<u>0.069</u> 1.670	<u>0.033</u> 0.096	<u>39.4</u> 6.99	<u>1.39</u> 3.56	<u>0.55</u> 12.88
Дерново-подзолистые (смешанные леса)	1.7	70	7.5	26.3	30.0	38.3	0.74	<u>0.94</u> 22.12	= 22.57	<u>0.350</u> 1.840	<u>0.067</u> 0.074	<u>34.76</u> 2.19	<u>1.29</u> 1.94	<u>2.08</u> 32.18
Черноземы (лесостепи и степи)	4.1	246	27.9	39.1	19.2	43.0	2.30	<u>2.20</u> 8.84	<u>0.38</u> 17.02	<u>0.200</u> 1.340	<u>0.071</u> 0.038	<u>31.71</u> 1.14	<u>1.36</u> 4.96	<u>2.36</u> 18.31

пород в отличие от магматических Балтийского щита (тундра, тайга), так и увеличения растворимости  $\text{CaCO}_3$  с увеличением накопления  $\text{CO}_2$  в почвенном слое при интенсивном разложении органических останков. Задержка гуматов Са в почвах начинает сказываться в степях при недостаточном увлажнении и периодически промывного или не промывного водного режима почв. Калий является дефицитным элементом для наземной растительности, что сказывается на снижении его относительной концентрации в воде, а в лесах усиливается вследствие сорбции глинами и лишь в степях хорошая растворимость его солей, распространение соленосных пород и испарительная концентрация обеспечивают обогащение вод. Фосфор еще более дефицитен на водосборах, вынос с которых резко уменьшается не только в тундре и тайге с заболоченных водосборов, но и вследствие усиливающейся гумификации черноземов и в степях. Насыщение вод фосфором происходит в средней тайге и лесах, тогда как насыщение вод азотом происходит по всей исследованной территории, за исключением только озер, на водосборах которых распространены болотно-торфяные почвы, где азот «захоранивается» с органическим веществом болот.

#### **4.3. Особенности распределения биогенных элементов и органического вещества**

Распределение биогенных элементов, показателей органического вещества (ОВ), его происхождения и трансформации в зависимости от рН и цветности вод озер на территории Европейской части России представлено на рисунке 4.2. Ранжирование озер по степени гумозности на основе величины цветности вод проводилось по классификации (Цв <10, 10-30, 30-100, >100°Pt), предложенной в [110]. По величине рН условия можно охарактеризовать как кислые – рН<6, нейтральные – рН 6-8 и щелочные рН>8. По большей общности всех условий тундра, лесотундра и тайга объединены в зону I, а смешанные и широколиственные леса, лесостепи и степи – в зону II. В зоне II крайне небольшое количество озер с кислой реакцией среды, поэтому эта группа не рассматривалась.

В тундре, лесотундре и тайге кислая среда создает условия способствующие ослаблению биологической активности почв и понижению как общего количества микроорганизмов, так трансформации органического материала. По Д. Хатчинсону [74] при отношении органических углерода к азоту равном 12 ОВ автохтонного происхождения, а при 47 – аллохтонного. Рост цветности вод в кислых озерах связан с выносом ОВ аллохтонного происхождения (рисунок 4.2 I з), причем кислая реакция среды высокоцветных вод формируется поступлением болотных вод при этом органическое выщелачивание (преимущественно пород кислого состава) сопровождается выносом Si (рисунок 4.2 I д).



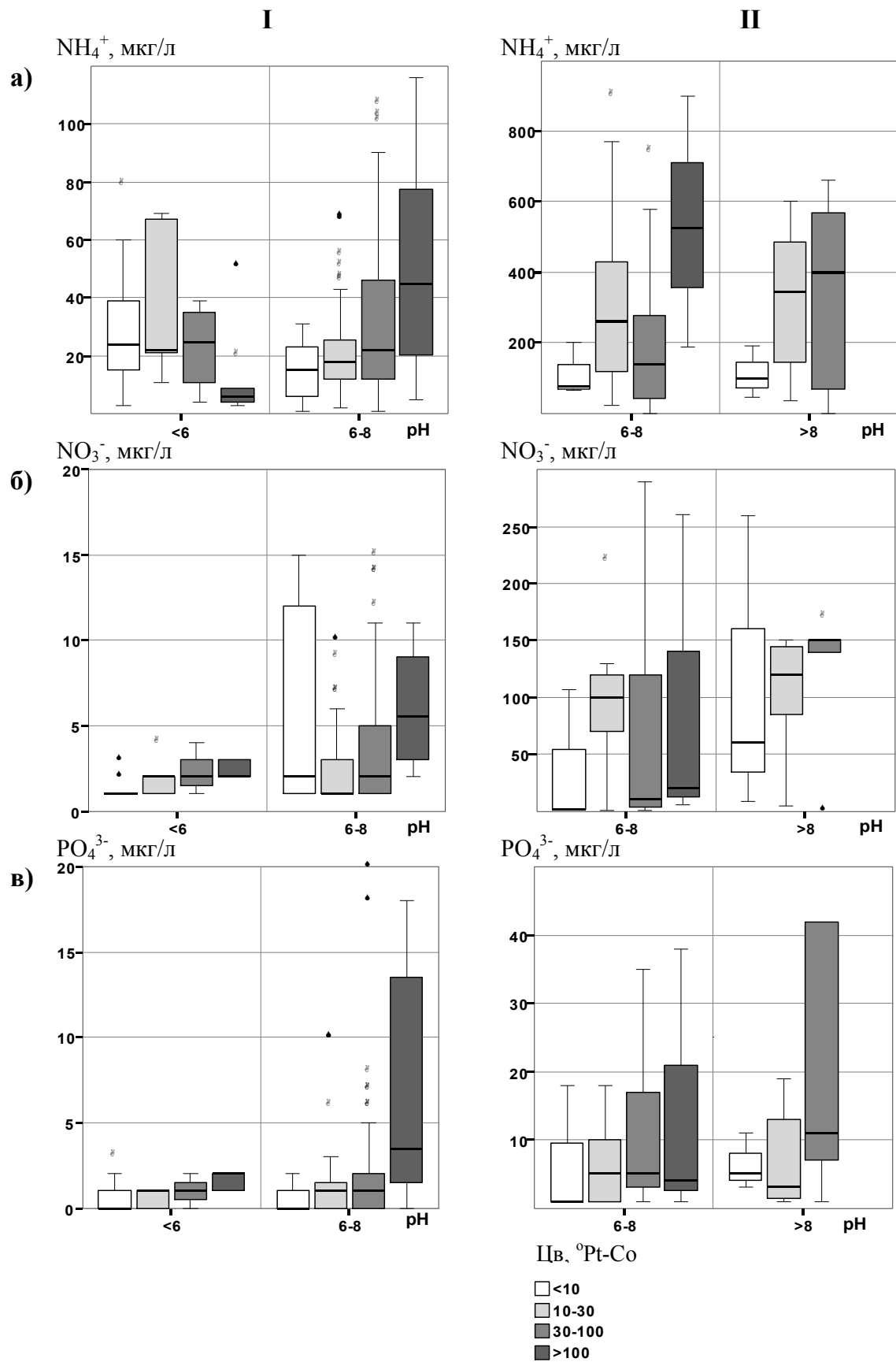


Рисунок 4.2. Распределение биогенных элементов, показателей ОВ и его трансформации в зависимости от величин рН и цветности вод (Цв) для озер тундры и лесотундры, тайги (I), смешанного и широколиственного леса, лесостепи и степи (II).

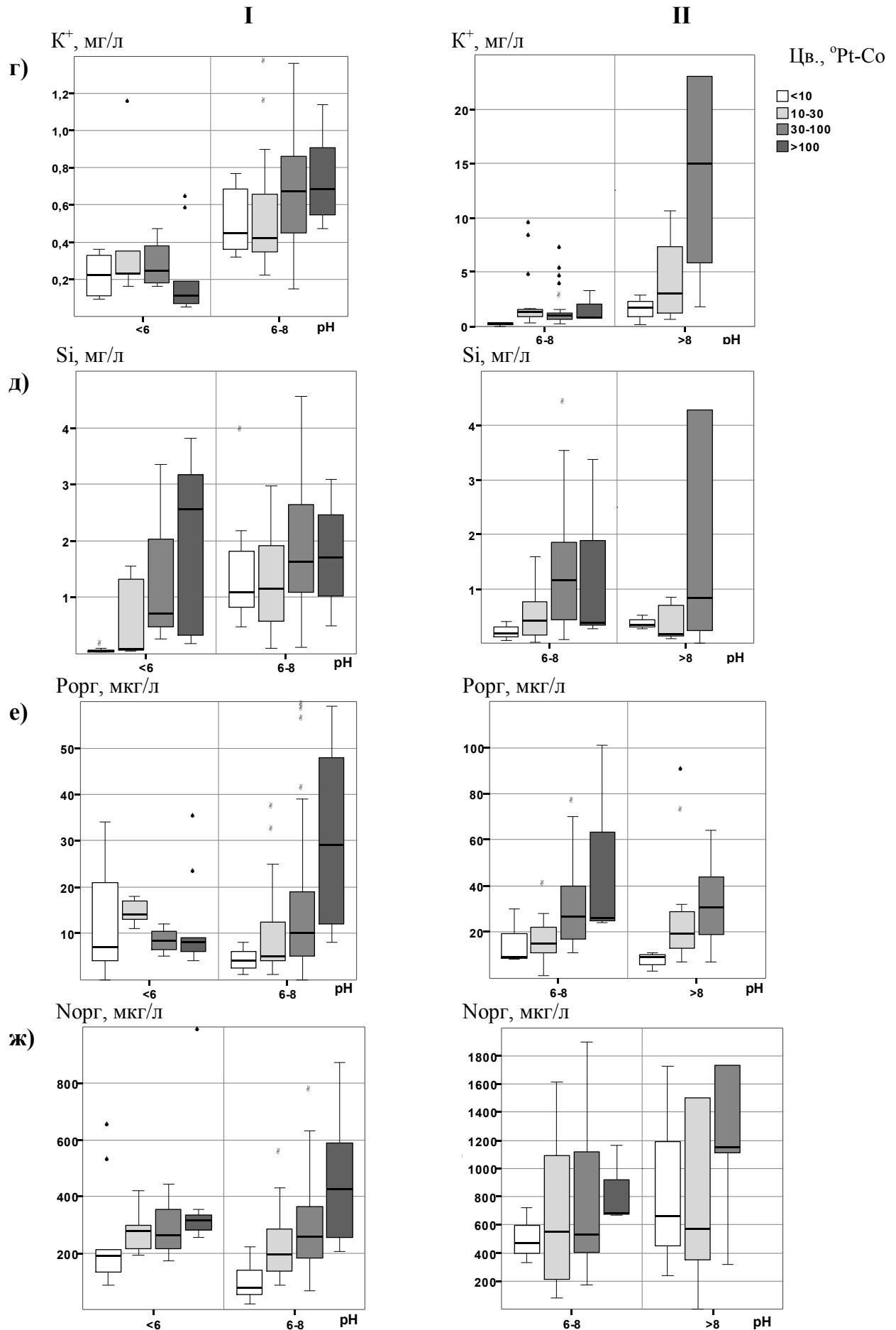


Рисунок 4.2 Продолжение.

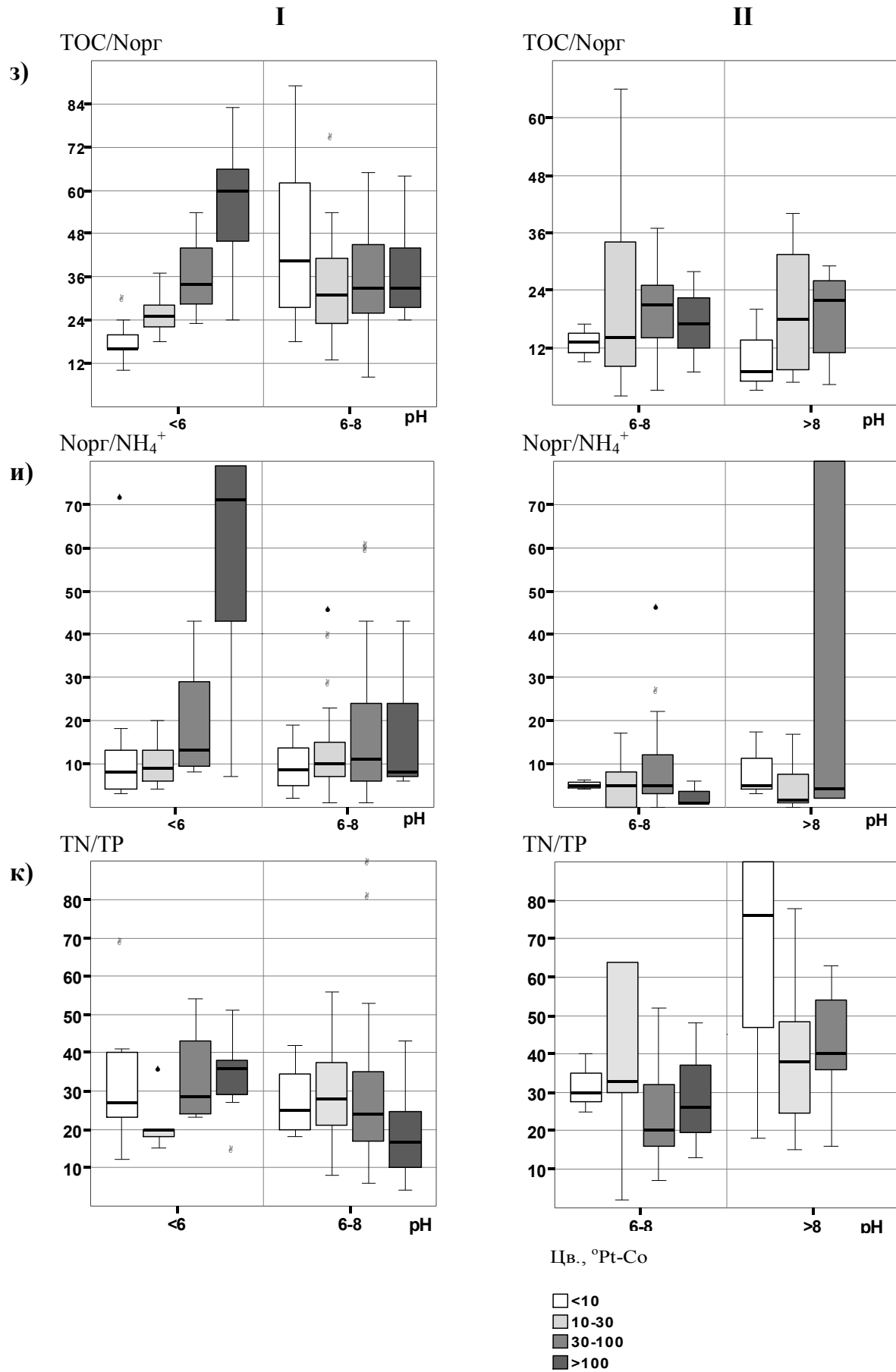


Рисунок 4.2 Окончание.

Разложение ОВ цветных вод наименьшее, судя по величине отношения  $\text{Nорг}$  к  $\text{NH}_4^+$  (рисунок 4.2 I и) и содержание в водах  $\text{NH}_4^+$  крайне низкое (рисунок 4.2 I а). В кислых водах в отличие от нейтральных и щелочных наблюдается общая тенденция уменьшения скорости нитрификации, однако в торфяных болотах были обнаружены ацидофильные нитрифицирующие бактерии [74], с чем наверное и связано некоторое увеличение концентраций  $\text{NO}_3^-$  (рисунок 4.2 I б). Таким образом в кислой среде озер и почв на водосборах существенно задерживаются  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{K}^+$ , с ростом цветности снижаются продукционные процессы (судя по  $\text{Pорг}$ ), воды обогащаются труднорастворимым ОВ аллохтонного происхождения, Si. Озера тундры и тайги, где реакция среды нейтральная, в литологическом плане расположены преимущественно на менее твердых породах среднего и основного состава, воды озер в основном гидрокарбонатно-кальциевые большей минерализации. Причем рост цветности указывает не на увеличение заболоченности водосборной площади, а на усиление гумификации почв, в озера больше поступает питательных веществ:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Si,  $\text{K}^+$ , что приводит к увеличению продуктивности водоемов ( $\text{Pорг}$  – рисунок 4.2 I е) при снижении аллохтонной составляющей ОВ ( $\text{TOC/Nорг}$ ). Следует отметить, что в озерах низкой цветности  $\text{Цв} < 10^\circ\text{Pt-Co}$  при низких значениях ОВ ( $\text{Nорг}$  – рисунок 4.2 I ж) и его трансформации ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Nорг/NH}_4^+$ ) максимальные величины содержания  $\text{NO}_3^-$  могут быть связаны с антропогенным поступлением.

В смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях в озерах с той же реакцией среды при еще большей гумификации почв (см. таблицу 4.2) на порядок увеличиваются содержания форм азота, K, в два раза  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Pорг}$ ,  $\text{Nорг}$ , но несколько снижаются Si; рост цветности вод сопровождается ростом концентраций всех биогенных элементов. Доля автохтонного ОВ ( $\text{TOC/Nорг}$ ) больше, чем в тундре и тайге, при этом усиливается и трансформация ОВ ( $\text{Nорг/NH}_4^+$ ) (рисунок 4.2 II).

В озерах с щелочной реакцией среды диапазоны содержаний минеральных форм азота сужаются (рисунок 4.1 II а, б), возможно, вследствие денитрификации на водосборах и в озерах, а также вследствие испарения аммиака, так при  $\text{pH}=8$  недиссоциированная форма составляет 5%, при  $\text{pH}=9$  – 35%, а при  $\text{pH}=10$  – 85%. Также следует отметить на снижение содержания органического фосфора.

В [156], рассматривая более 1000 озер Европы с градацией по цветности вод, обнаружили, что величины TP, TN, Chl “a” возрастают с увеличением гумозности вод при щелочности  $< 1000$  мкг-экв/л, тогда как при щелочности  $> 1000$  мкг-экв/л эти величины наоборот снижаются, причем прогнозная модель содержания Chl “a” по TP лучше, чем по TN, с ростом цветности вод возрастает угол наклона кривых регрессии и соответственно она ослабевает в высокоминерализованных водах.

Размерные величины площади водосбора и озер, а точнее их отношение – удельный водосбор ( $\varphi$ ) также влияют на содержание питательных веществ, что показано на рисунке 4.3. Регулирующая функция водосбора проявляется в снижении снабжения вод особенно дефицитными элементами (P и N) при росте доли водосбора. Для тундры и тайги это проявляется более явно и при величинах удельного водосбора более 30 практически не появляются максимальные концентрации, тогда как критическая величина удельного водосбора для смешанных и широколиственных лесов, лесостепей и степей более размыта и близка к 100, но максимальные концентрации все равно приходится на область 0-30. Данное явление вполне закономерно, если в тундре и тайге конкуренция за элементы питания как на водосборах, так и водоемах очень велика, то в лесах и степях она снижается вследствие увеличения круговорота веществ. Заметим, что максимальные концентрации P и N не зависят от размеров самих озер в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях, а в очень малых озерах (с площадью зеркала  $F_0 < 0.2 \text{ км}^2$ ) тундры и тайги, возможно, поступление веществ совместно с малым водообменном ограничивает их круговорот.

#### 4.4. Дифференциация озер по трофическому статусу

Для характеристики трофического статуса озер по содержанию фосфора и азота предлагается большое количество классификаций, широко представлены литературные источники в [27]. Оценка трофического статуса основана на содержании общего фосфора в осенний период исходя из классификации (TP < 10 мкг/л – олиготрофные (O), TP 10-35 мкг/л – мезотрофные (M), TP 35-100 мкг/л – эвтрофные (Э), TP > 100 мкг/л – гипертрофные (ГЭ)), предложенной в [187], и согласуется с международной классификацией [153], в которой для оценки трофического статуса выбраны показатели: содержание общего фосфора, хлорофилла «а» прозрачности. Распределение количества озер по трофическому статусу представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Процентное распределение озер по трофическому статусу в различных природных регионах

Регион	Олиготрофные	Мезотрофные	Эвтрофные	Гипертрофные
Тундра и лесотундра	71	29	-	-
Северная и средняя тайга	48	36	13	2
Смешанные и широколиственные леса	6	61	29	4
Лесостепи и степи	-	44	33	23

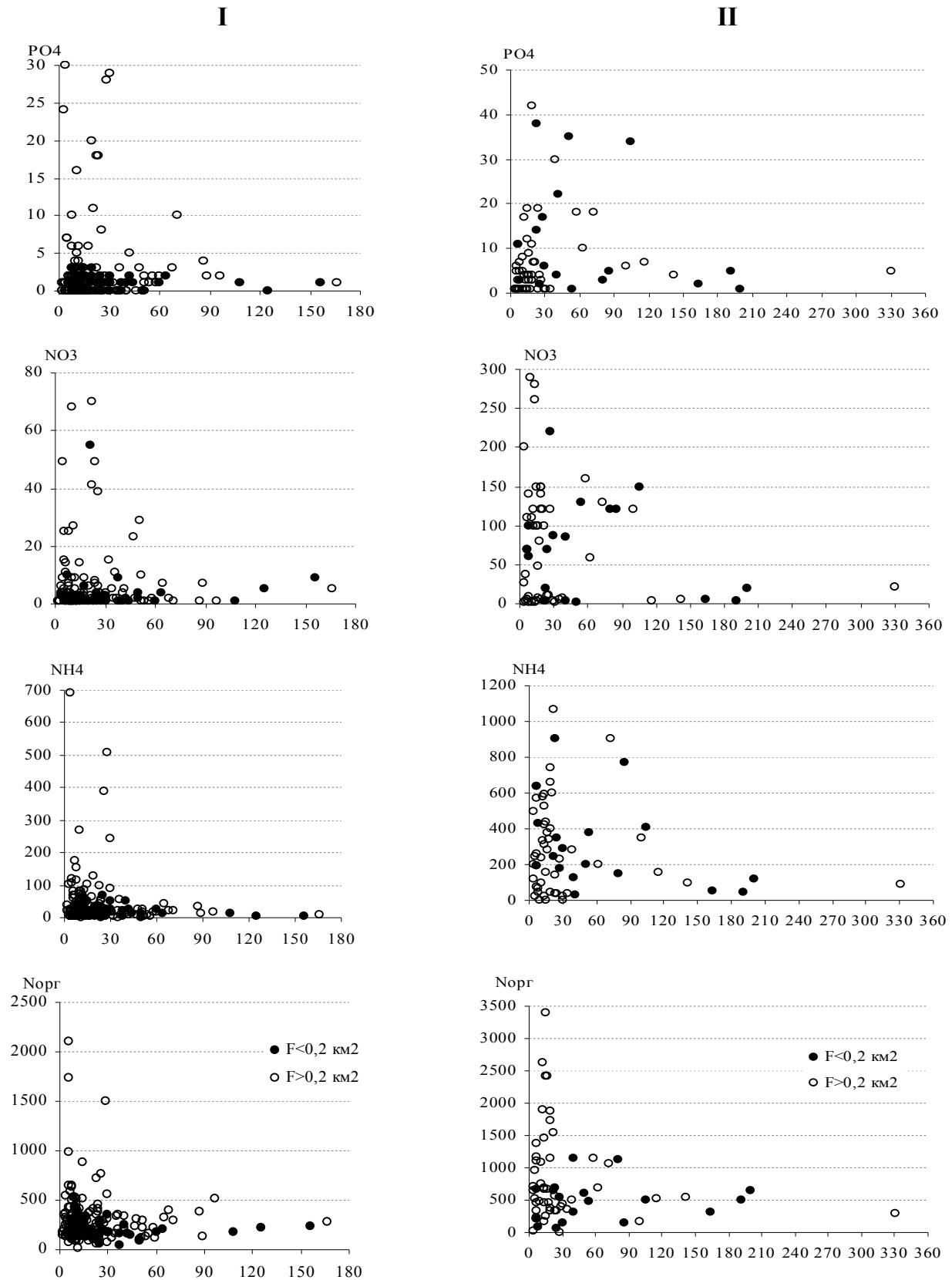


Рисунок 4.3. Содержание фосфатов ( $\text{PO}_4^{3-}$ , мкгP/л), нитратного ( $\text{NO}_3^-$ , мкгN/л), аммонийного ( $\text{NH}_4^+$ , мкгN/л) и органического (Norг, мкгN/л) азота в зависимости от удельного водосбора ( $\varphi$ ) для озер с площадью зеркала ( $F_0$ ) менее и более  $0.2 \text{ км}^2$  тундры и тайги (I), смешанных и широколиственных лесов, лесостепей и степей (II).

Таким образом в тундре и тайге преобладающий тип озер – олиготрофный, в смешанных и широколиственных лесах – мезотрофный, а в лесостепях и степях – эвтрофный и гиперэвтрофный. Содержание биогенных элементов, ОБ, отдельных ионов минерализации и микроэлементов в озерах, а также некоторые морфометрические характеристики озер различного трофического статуса по природным зонам представлено в таблице 4.4. Четкой дифференциации представленных параметров в зависимости от уровня трофности не наблюдается вследствие зональной интенсификации процессов и специфики их условий, для выявления которых использован аппарат дискриминантного анализа в пошаговой модификации. В модели использованы не только параметры химического состава вод, но морфометрические, литогенные, климатические, биологический и антропогенные параметры, представленные в главе 2. Результаты анализа представлены в таблице 4.5. В тундре и лесотундре и в озерной и в наземной экосистемах идет конкуренция за питательные вещества, индикатором их поступления служит электропроводность ( $\chi$ ), возрастающая при сочетании морфометрических параметров: усиление расчлененности водосбора при увеличении высоты над уровнем моря (Н) и снижении и площади водосбора ( $F_v$ ) и площади озера ( $F_o$ ), а также с ростом залесенности водосбора (таблица 4.5). При крайне низких концентрациях биогенных веществ (см. таблицу 4.4) антропогенное воздействие ( $P_n$  – плотность населения,  $NO_3dep$  – общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленного азота) стимулирует рост трофности. Si, который также служит дискриминирующим параметром, отражает его изъятие из оборота вследствие потребления диатомовыми.

В тайге сохраняется общий принцип конкуренции за питательные вещества, но вследствие протяженности территории рост среднегодовых сумм температур воздуха выше  $10^\circ C$  ( $\Sigma t > 10^\circ C$ ) с севера на юг способствует усилению биологической продуктивности и индикаторами поступления питательных веществ уже служат гидрокарбонаты и кальций, а активизации миграции питательных веществ – Fe, контролирующую роль их поступления выполняет удельный водосбор ( $\phi$ ) (таблица 4.5). Так по оценкам биологического круговорота азота и зольных элементов в лиственно-хвойном насаждении средней тайги ежегодно за пределы лесных экосистем выносятся лишь 57% от элементов, поступивших с атмосферными осадками, причем задерживается в круговороте практически весь натрий, в 5 раз меньше выносятся азота, фосфора и калия, практически столько же (чуть меньше) кальция и магния, но в 2 раза больше Si и на порядок Fe [63].

В смешанных и широколиственных лесах благоприятным фактором также является сумма температур выше  $10^\circ C$ , что в территориальном плане сопряжено с увеличением доли лиственных пород над хвойными. Так в наземных экосистемах лесного сообщества биотический круговорот сильно отличается по возврату зольных элементов: в лиственных

экосистемах он значительно выше, чем в хвойных [6]. Также возврат биогенных элементов усиливается с гумификацией почв, индикатором которой служит цветность вод (Цв), а соответственно индикатором возврата – Fe и Mn (таблицы 4.4, 4.5).

В наземных экосистемах травяного сообщества лесостепей и степей процессы потребления и возврата элементов очень интенсивны [6]. В озерах лесостепей и степей на фоне развивающегося процесса засоления рост трофности сопровождается как увеличением органического (ТОС), так и неорганического (Alk) углерода и тем более, чем больше площадь озера и меньше удельный водосбор. В условиях недостаточного увлажнения индикатором интенсивности возврата биогенных элементов с водосборной площади служит уже не Fe (которое в виде гуматов задерживается в почвенном покрове), а Mn и частично Si (подверженный сильной вариации вследствие распространенности злаков на водосборах). Однако в лесостепях и степях ведущую роль в росте трофности играет антропогенное воздействие, где естественные биологические циклы биогенных веществ наиболее изменены в агрогеохимические.

Вполне естественно, что дискриминирующими параметрами являются формы фосфора (т.к. трофический статус озер определялся по общему P), а именно Pорг, за исключением лесостепей и степей, где уровень трансформации ОВ наиболее высок и здесь уже являются фосфаты. Аммонийный азот служит характеристикой трансформации ОВ для тундры и тайги, где он планомерно возрастает с ростом трофности, в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях вариации могут быть более существенны как вследствие перераспределения форм азота вследствие нитрификации, так и антропогенной нагрузки.

При рассмотрении всех исследованных озер на Европейской части России и только их территориальные характеристики дискриминирующими параметрами являются климатические (среднегодовые суммы температур воздуха выше 10°C и испаряемость) и антропогенные (плотность населения (Пн) и выпадения окисленных и восстановленных форм азота). Так получены степенные зависимости:

$$TP=2.56e^{0.013*\Sigma>10^{\circ}C}, r=0.70, p<0.001, \quad (34)$$

$$TP=5.34e^{0.509*Пн}, r=0.60, p<0.001. \quad (35)$$

Но для более корректной региональной характеристики содержания TP и прогноза его величин при изменении климата лучше использовать зависимость (15) главы 2, где учитываются и среднегодовые суммы температур воздуха выше 10°C и плотность населения.



Таблица 4.4. Медиана (числитель), минимальные и максимальные значения (знаменатель) отдельных параметров биогенных элементов, органического вещества, химического состава вод и параметров водосборов в зависимости от трофности по природно-климатическим регионам (1 – тундра и лесотундра, 2 – тайга, 3 – смешанные и широколиственные леса, 4 – лесостепь и степь, регионы 1и 3 выделены курсивом для наглядности).

Параметры	Олиготрофные озера				Мезотрофные озера				Эвтрофные озера				Гипертрофные озера			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
n	22	80	3		9	60	31	13		22	15	10		4	2	7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мкгP/л	<u>0</u> 0-3	<u>1</u> 0-5	<u>1</u> 1	-	<u>0</u> 0-1	<u>1</u> 0-18	<u>3</u> 1-7	<u>6</u> 1-18	-	<u>4</u> 1-35	<u>14</u> 1-35	<u>30</u> 7-51	-	<u>29</u> 7-98	<u>5</u> 1-9	<u>120</u> 19-378
Pорг, мкгP/л	<u>5</u> 2-9	<u>5</u> 0-9	<u>9</u> 7-9	-	<u>12</u> 9-21	<u>15</u> 0-31	<u>18</u> 6-30	<u>15</u> 3-32	-	<u>37</u> 12-76	<u>40</u> 11-76	<u>31</u> 7-72	-	<u>108</u> 62-160	<u>136</u> 101-170	<u>58</u> 1-237
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мкгN/л	<u>14</u> 2-26	<u>12</u> 1-55	<u>36</u> 36-66	-	<u>43</u> 13-60	<u>27</u> 6-121	<u>97</u> 1-740	<u>350</u> 100-900	-	<u>78</u> 9-390	<u>203</u> 1-410	<u>570</u> 43-1610	-	<u>600</u> 107-2186	<u>174</u> 158-189	<u>430</u> 50-3310
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мкгN/л	<u>2</u> 1-15	<u>2</u> 1-460	<u>3</u> 2-5	-	<u>1</u> 1-2	<u>2</u> 1-41	<u>37</u> 1-180	<u>120</u> 19-260	-	<u>4</u> 1-70	<u>27</u> 1-289	<u>150</u> 20-520	-	<u>4</u> 2-49	<u>7</u> 6-7	<u>150</u> 100-680
Nорг, мкгN/л	<u>118</u> 48-265	<u>193</u> 19-515	<u>332</u> 326-362	-	<u>238</u> 189-291	<u>314</u> 87-650	<u>454</u> 30-3400	<u>340</u> 60-1726	-	<u>481</u> 243-988	<u>644</u> 308-1142	<u>1550</u> 540-3280	-	<u>1623</u> 551-2100	<u>1790</u> 1165-2415	<u>3535</u> 80-12246
K, мг/л	<u>0.3</u> 0.2-0.7	<u>0.5</u> 0.1-1.7	<u>0.7</u> 0.3-0.9	-	<u>0.4</u> 0.2-0.8	<u>0.7</u> 0.1-3.7	<u>0.9</u> 0.2-8.1	<u>2.1</u> 0.1-10.6	-	<u>0.8</u> 0.2-2.3	<u>0.8</u> 0.2-1.5	<u>7.1</u> 0.01-23	-	<u>1.2</u> 0.9-2.4	<u>1.0</u> 0.8-1.2	<u>3.6</u> 0.06-78
Alk, мкЭКВ/л	<u>66</u> 6-135	<u>148</u> 0-653	<u>900</u> 397-1506	-	<u>72</u> 12-102	<u>172</u> 0-839	<u>1239</u> 152-2500	<u>2400</u> 500-5000	-	<u>220</u> 10-636	<u>1276</u> 50-1897	<u>3500</u> 500-8300	-	<u>312</u> 121-624	<u>742</u> 223-1261	<u>3800</u> 2800-9600
Si, мг/л	<u>1.1</u> 0.26-2.3	<u>2.1</u> 0.03-13.1	<u>0.6</u> 0.19-0.8	-	<u>0.5</u> 0.08-1.1	<u>1.1</u> 0.04-5.5	<u>0.5</u> 0.05-3.0	<u>0.3</u> 0.02-0.9	-	<u>1.5</u> 0.02-3.1	<u>1.3</u> 0.25-4.4	<u>0.4</u> 0.05-7.4	-	<u>1.1</u> 0.16-1.1	<u>3.1</u> 0.27-5.8	<u>0.5</u> 0.004-9.2
pH	<u>6.4</u> 5.5-6.9	<u>6.7</u> 4.8-7.7	<u>7.4</u> 7.4-8.0	-	<u>6.2</u> 5.7-6.7	<u>6.7</u> 4.5-7.7	<u>7.6</u> 4.7-8.8	<u>7.8</u> 7.3-9.3	-	<u>6.7</u> 5.7-7.1	<u>7.4</u> 6.5-7.6	<u>8.6</u> 6.6-9.7	-	<u>6.4</u> 6.2-6.7	<u>7.0</u> 6.5-7.6	<u>7.8</u> 7.1-9.4
χ, мксм/см	<u>34</u> 24-55	<u>26</u> 8-102	<u>92</u> 50-143	-	<u>32</u> 22-72	<u>35</u> 7-117	<u>129</u> 27-249	<u>460</u> 102-2355	-	<u>37</u> 9-91	<u>122</u> 14-176	<u>537</u> 86-19056	-	<u>46</u> 29-88	<u>83</u> 39-128	<u>1463</u> 502-219752
Цв., °Pt-Co	<u>20</u> 5-50	<u>36</u> 0-202	<u>21</u> 8-29	-	<u>22</u> 5-69	<u>42</u> 8-114	<u>36</u> 8-156	<u>18</u> 10-27	-	<u>65</u> 8-155	<u>59</u> 20-84	<u>35</u> 13-120	-	<u>38</u> 18-73	<u>81</u> 64-97	<u>17</u> 0-30
ТОС, мгС/л	<u>4.7</u> 3.0-8.9	<u>7.3</u> 1.7-21.2	<u>7.0</u> 5.5-7.4	-	<u>6.2</u> 3.1-10.9	<u>8.0</u> 3.9-16.4	<u>9.2</u> 4.8-32.2	<u>7.7</u> 4.6-12.2	-	<u>10.7</u> 5.9-24.9	<u>11.3</u> 6.1-16.8	<u>13.0</u> 4.3-32.2	-	<u>10.1</u> 7.4-14.3	<u>21.5</u> 20.3-22.6	<u>12.1</u> 4.1-57.7
Mn, мкг/л	<u>2.1</u> 0.4-11	<u>5.2</u> 0.3-43	<u>4.6</u> 4.2-4.8	-	<u>2.1</u> 0.6-5.7	<u>13</u> 2.2-66	<u>11</u> 0.2-69	<u>1.9</u> 0-39	-	<u>27</u> 2.4-94	<u>38</u> 0.1-144	<u>3.1</u> 0.7-74.7	-	<u>70</u> 7.1-125	<u>59</u> 48-69	<u>39</u> 1.5-349
Fe, мкг/л	<u>55</u> 14-710	<u>93</u> 3-1250	<u>15</u> 13-17	-	<u>70</u> 28-421	<u>153</u> 29-980	<u>69</u> 0-360	<u>13</u> 0-273	-	<u>370</u> 20-3300	<u>157</u> 37-880	<u>8</u> 0-204	-	<u>174</u> 130-528	<u>670</u> 240-1100	<u>3</u> 0-34
φ	<u>24</u> 5-108	<u>16</u> 2-713	<u>24</u> 8-35	-	<u>13</u> 8-41	<u>11</u> 2-87	<u>16</u> 4-411	<u>30</u> 5-200	-	<u>13</u> 3-65	<u>38</u> 4-105	<u>23</u> 7-92	-	<u>6</u> 4-29	<u>11</u> 7-16	<u>8</u> 3-45

Таблица 4.5. Значения F-критерия дискриминантных моделей по трофности различных природно-климатических регионов ЕТР (прочерк – не включенные в модель переменные).

Переменные	Тундра и лесотундра F-критерий (1.17)	Тайга F-критерий (3.15)	Смешанные и широколиственные леса F-критерий (3.33)	Лесостепи и степи F-критерий (2.5)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-	10.50	7.23	49.9
Popr	27.16	63.21	54.40	8.8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.25	18.11	-	3.3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.46	-	-	10.7
Nopr	-	8.95	-	-
Цв	-	-	3.62	-
ТОС	-	-	-	31.0
χ	17.90	-	-	37.3
Ca	-	3.35	-	-
Alk	-	4.09	-	20.4
Si	3.46	-	-	9.4
Fe	-	7.10	3.35	2.7
Mn	-	-	3.38	18.1
Σt>10°C	-	3.26	7.81	-
И	3.23	-	-	-
Тв	6.92	-	-	-
Н	12.30	-	-	-
Fo	7.99	-	-	3.5
Fв	8.21	-	-	-
φ	-	3.16	-	2.9
Кл	6.46	-	-	-
Пн	13.28	-	4.41	10.4
NO <sub>3</sub> dep	5.32	-	4.01	6.7
NH <sub>4</sub> dep	-	4.57	-	13.7

Соотношение аммонийных и нитратных форм азота в водах водоема может сказать о направленности происходящих процессов в биогеохимическом цикле в водоеме. Построена гипотетическая кривая процентного соотношения минеральных форм азота (сумма нитратов и аммонийного азота равна 100%) в зависимости от рН. Система гипотетическая, т.к. рассмотренные компоненты это растворенные в воде ионы аммония и нитрат-ионы. На основе электронного баланса при возможных окислительно-восстановительных реакциях по величине

их потенциалов и соответствующих возможных концентраций найдено соотношение их форм при различных рН (рисунок 4.4). В подавляющем большинстве озер процентное содержание  $\text{NO}_3^-$  менее, чем гипотетическое, причем оно падает с увеличением трофности, что указывает на преобладающие процессы его потребления (рисунок 4.4а). Сразу отметим, что в кислой среде в результате чисто химических реакций денитрификация происходит самопроизвольно. К тому же в кислой среде биологическое образование нитрата, т.е. нитрификация, незначительно или отсутствует совсем. В диапазоне рН 6-8 наблюдается группа озер (в основном олиготрофные озера тундры и лесотундры, тайги и мезотрофные смешанных лесов) низкого трофического статуса, у которых сложно предполагать столь высокий уровень нитрификации, где ни химические, ни биологические процессы не выравнивают соотношение нитратного азота, что может свидетельствовать об антропогенном его поступлении.

Хотя гуминовые вещества относятся к классу стойких к биологическому и химическому разложению веществ, однако фотохимические процессы могут разрушать на компоненты прочные макромолекулы органических веществ. Почвоведомы отмечено, что фотохимическая деструкция приводит к увеличению содержания свободных радикалов и повышению доли низкомолекулярных фракций [24]. Экспериментальные исследования [188] показывают линейное увеличение концентрации аммонийного азота в воде от длительности излучения как в случае с растворенным, так и коллоидным органическим веществом, причем усиление разложения происходит с понижением рН. Авторы предлагают двухступенчатую схему процесса: фотолиз амидов и пептидов до аминокислот и последующий гидролиз аминокислот до ионов аммония, и обосновывают ее известным фактом: гидролиз аминокислот катализируется при низких рН и экспериментальным фактом: рост концентрации аммонийного азота в течение нескольких часов наблюдался в темных условиях, но с предварительным излучением. В природных водных системах фотохимические реакции имеют потенциальную биологическую важность как результат высвобождения аминокислот и аммонийного азота из растворенного органического вещества [87]. Вполне естественно, что биохимическое разложение более значительно, чем фотохимическое или просто химическое. Поэтому чем выше трофический статус, тем больше легкоразлагаемого органического вещества и тем больше содержание  $\text{NH}_4^+$  (рисунок 4.4б). Соответственно увеличение процентного содержания  $\text{NH}_4^+$  указывает на процессы разложения ОВ, которые увеличиваются при росте трофности. В щелочной среде (рН>8) не наблюдается озер с практически 100% преобладанием аммонийного азота, однако все равно нитрификация запаздывает за высвобождением продуктов распада.

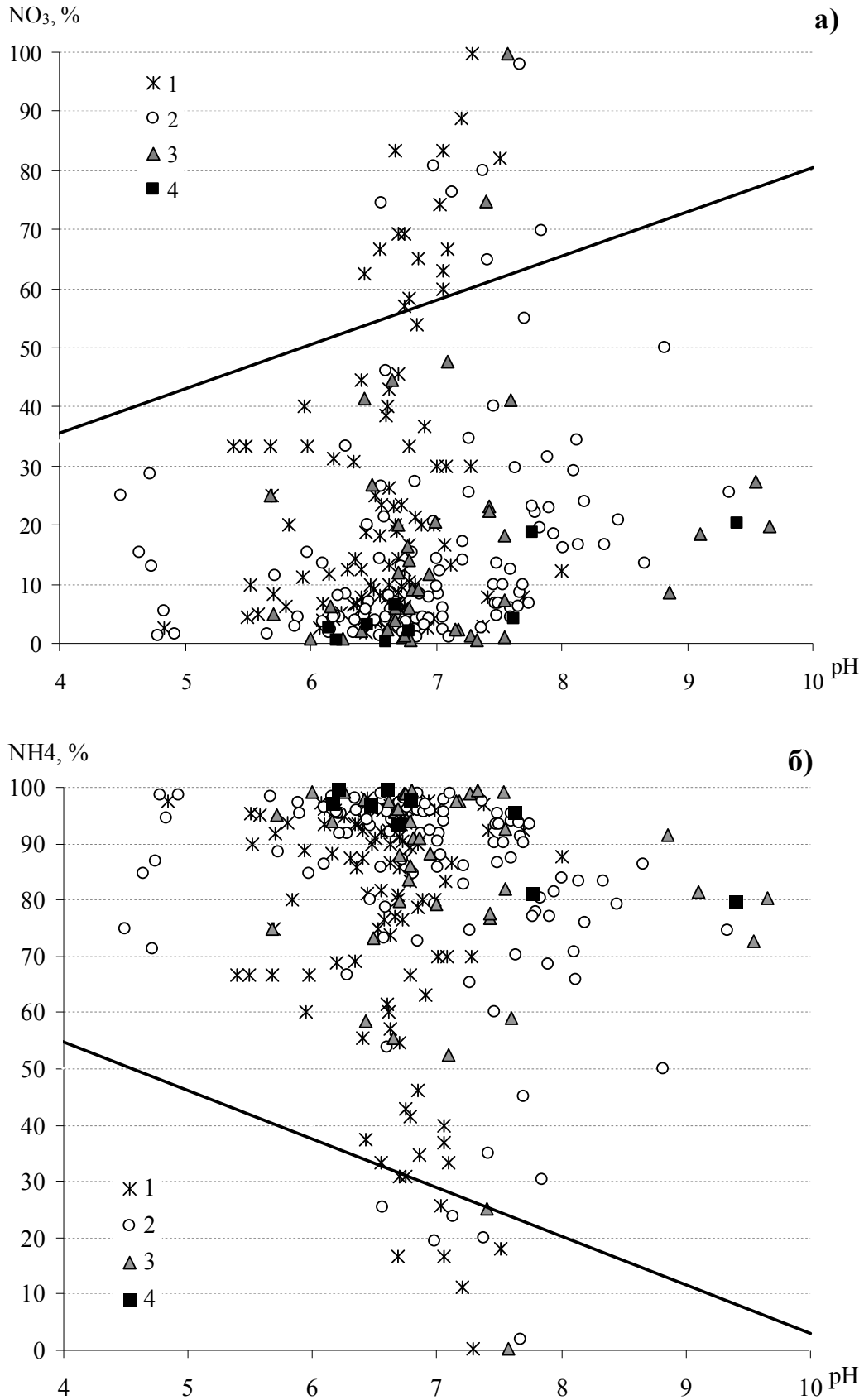


Рисунок 4.4. Процентное распределение нитратов (а) и аммонийного азота (б) относительно их гипотетического соотношения (жирная кривая) в зависимости от рН и трофического статуса (1 – олиготрофные, 2- мезотрофные, 3 – эвтрофные, 4 – гипертрофные озера).

#### 4.5. Лимитирование продуктивности озер по основным биогенным элементам

Ценность концепции лимитирующих факторов, которые «функционально важны» для организма, состоит в том, что дает отправную точку при исследованиях. При стационарном состоянии лимитирующим будет то жизненно важное вещество, доступные количества которого наиболее близки к необходимому минимуму – «закон минимума» Либиха. Когда приток и отток энергии и веществ не сбалансированы, по мере расходования разных компонентов продуктивность начинает быстро изменяться, пока один из них не станет лимитирующим и скорость функционирования озерной экосистемы вновь будет управляться законом минимума. [55].

Потребность фитопланктона в различных элементах питания к сожалению недостаточно изучена, максимальный интерес к данному вопросу был 40-80 годах прошлого столетия, наиболее полный обзор этих работ представлен в [44]. Хотя потребность различных видов водорослей по отдельным элементам питания различна, иногда избыток элемента в воде может ингибировать развитие, а многие водоросли способны запасать элементы в количестве гораздо большем, чем необходимо для их нормального роста и скорость роста может отчасти регулироваться не концентрацией во внешней среде, а его внутриклеточным содержанием. Все же граничные концентрации элементов в воде (как территориальной характеристики) при сопоставлении большого числа водных объектов могут служить хорошим показателем условий природной среды для развития водорослей. Считается, что фосфор, неорганический азот и кремний становятся лимитирующими, когда их концентрация ниже 10 мкг/л, 300 мкг/л и 0.5 мг/л соответственно [120]. Данные концентрации можно рассматривать как нижние границы для оптимального развития водорослей. Однако не менее важна и граница, при которой прекращается их развитие или их количество сводится к ничтожному минимуму. По Müller U. [128] при содержании кремния ниже 0.5 мг/л исчезали *Asterionella formosa*, а ниже 0.1 мг/л – диатомовые не наблюдались. Более дискуссионным является вопрос о граничных концентрациях P и N. И.А. Киселев [цит. по 44] пришел к выводу, что лимитирующие дозы фосфора, ниже которых размножение прекращается, у некоторых диатомовых равны 0.05-0.06 мкг/10<sup>6</sup> клеток. В Можайском водохранилище по расчетам зоопланктон в среднем за вегетационный сезон для удовлетворения их энергетических потребностей потреблял 1.5-3.2 мкгP/л сут, тогда как скорость экскреции растворенного минерального фосфора составляла лишь 0.6-1.1 мкгP/л сут [45]. С долей условности нижнюю границу прекращения развития водорослей в конкурентном ряду примем 1 мкг/л по фосфатам и 7 мкг/л по нитратам, последняя установлена по соотношению азота и фосфора в клетках водорослей. В таблице 4.6 представлено процентное распределение озер в различных зонах по степени лимитирования.

Таблица 4.6. Процентное распределение озер при различной степени лимитирования (1 – нижняя граница оптимального развития, 2 – концентрация, при которой развитие прекращается) по фосфору, азоту, кремнию, а также по отношению азота к фосфору при различном уровне трофии в различных природно-климатических зонах.

Зона		n	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		N		Si		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		TN/TP		
			<10 мкг/л	<1 мкг/л	<300 мкг/л (по сумме NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> и NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<7 мкг/л (по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	<0.5 мг/л	<0.1 мг/л	<7	>7	<10	10-17	>17
			1	2	1	2	1	2					
Тундра и лесотундра	в целом по зоне	31	100	58	100	81	26	3	42	0/58*	0	6	94
	олиготрофные	22	100	55	100	86	14	0	45	0/55	0	5	95
	мезотрофные	9	100	67	100	67	56	11	33	0/67	0	11	89
Тайга	в целом по зоне	166	92	25	96	83	17	7	67	8/25	3	25	72
	олиготрофные	80	100	33	99	84	10	8	59	9/32	0	1	99
	мезотрофные	60	93	25	100	88	23	7	70	5/25	2	38	60
	эвтрофные	22	68	0	91	64	27	5	86	14/0	14	72	14
Смешанные и широколист- венные леса	в целом по зоне	51	94	0	63	39	35	6	61	39	6	20	74
	олиготрофные	3	100	0	100	100	33	0	100	0	0	0	100
	мезотрофные	31	100	0	58	35	45	10	48	52	0	16	84
	эвтрофные	15	67	0	73	33	13	0	73	27	20	20	60
Лесостепи и степи	в целом по зоне	30	33	0	10	0	47	17	33	67	7	3	90
	мезотрофные	13	62	0	23	0	46	8	8	92	0	0	100
	эвтрофные	10	20	0	0	0	40	20	30	70	0	0	100
	гипертрофные	7	0	0	0	0	57	29	86	14	29	14	57

\* - знаменатель – процент озер с концентрацией PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> равной нулю.

В тундре и лесотундре концентрации в озерах не только не достигают оптимальных условий как по фосфору, так и азоту, при этом продуктивность озер лимитирована на критическом уровне в большей степени по азоту (81% озер), чем по фосфору (58% озер). Практически такая же ситуация сохраняется и в тайге, но в меньшей степени – 25% озер лимитированны по Р на критическом уровне. В смешанных и широколиственных лесах уже 39% озер, в которых развитие фитопланктона лимитировано по азоту на критическом уровне, но нет лимитирования по фосфору, однако оптимального уровня не достигают 63% озер по азоту и практически все по фосфору. В лесостепях и степях уже нет лимитирования продуктивности на критическом уровне, но если по азоту практически все озера находятся в оптимальных условиях, тогда как по фосфору только две трети. Заметим, что количество озер, в которых гидробионты лимитированы по азоту и фосфору, тем больше, чем ниже трофический уровень, что отчасти объясняет олиготрофный характер озер. Обратно проявляется лимитирование по Si, которое больше проявляется на более высоких трофических уровнях, что говорит о его утилизации в экосистеме при интенсификации продуктивности.

Показатель отношения нитратов к фосфатам ( $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ ) в практике биологических исследований служит для характеристики условий смены доминантных видов и составляет основу так называемой «ресурсной» теории [172, 184], которая совершенствуется [159]. Экспериментальные исследования [140] показывают, что значительных изменений темпов роста сине-зеленых водорослей при различных величинах  $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$  не наблюдается, они способны увеличивать биомассу используя меньшие количества азота на единицу биомассы, но по потреблению нитратов и фосфатов и скорости экспоненциального роста они опережают диатомовых, у которых к тому же максимальная относительная скорость роста наблюдалась при оптимальном соотношении  $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ , хотя при низких концентрациях фосфатов могут выступать конкурентами за него. Так дефицитность или исчерпанность фосфора к концу вегетационного периода проявляется больше на низких трофических ступенях и снижается с ростом трофии и особенно в более продуктивном регионе – лесостепях и степях, где, по-видимому, зачастую доминируют сине-зеленые водоросли (таблица 4.6).

Отношению общего азота к общему фосфору (TN/TP) дают много объяснений. Считается, что при  $\text{TN/TP} < 10$  лимитирует азот, при  $> 17$  – фосфор, оптимальное соотношение 10-17 [173]. Тогда в исследованных озерах по всем регионам лимитирует азот (таблица 4.6, рисунок 4.5а). В [156] нашли более низкие значения TN/TP в гумозных и полигумозных водах озер, тогда как в [152] не обнаружили очевидных различий. Так на рисунке 4.2к для тундры и лесотундры, тайги при рН 6-8 оно действительно понижается, но при рН < 6 – повышается как следствие

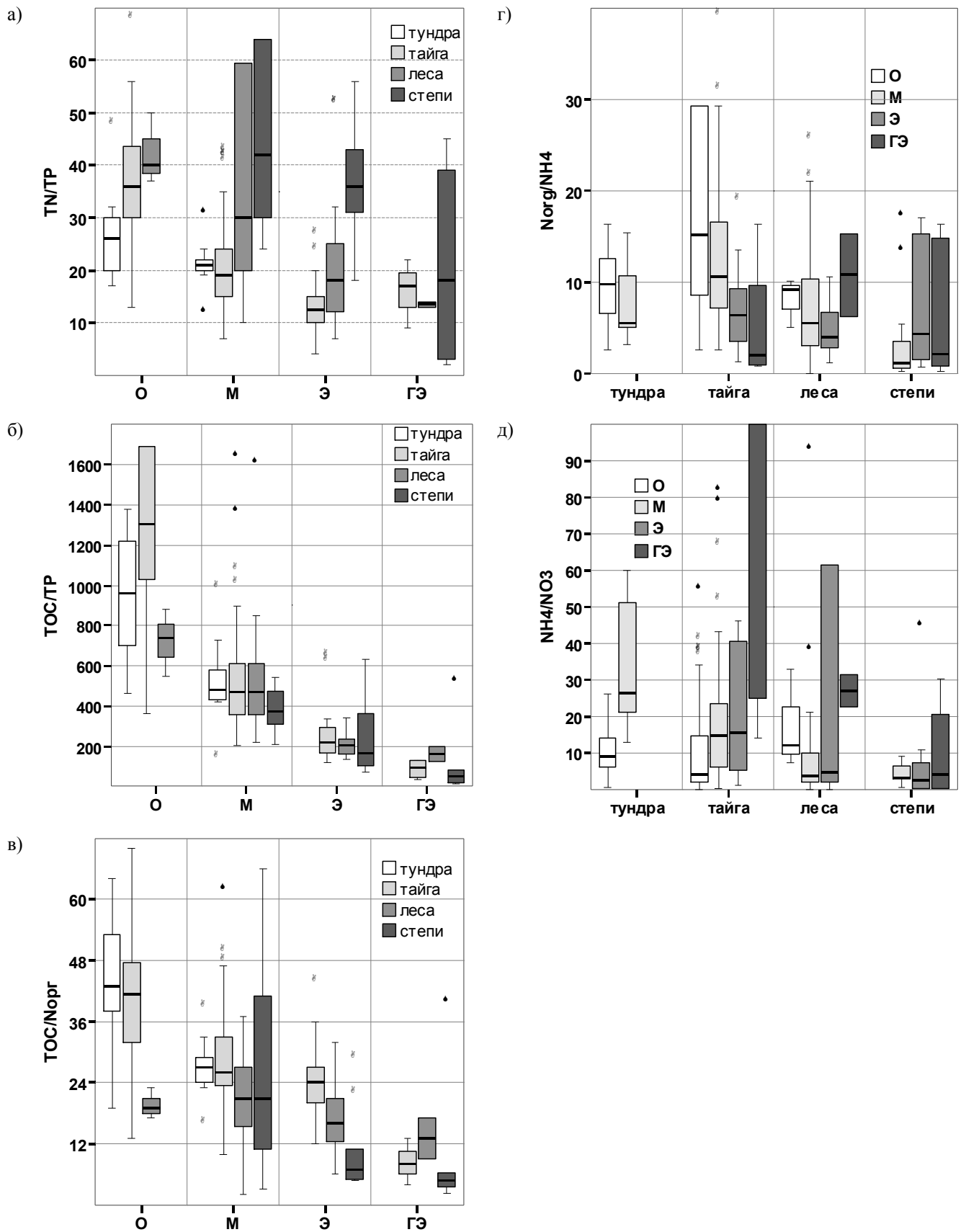


Рис. 4.5. Распределение различных показателей в зависимости от трофического статуса (О – олиготрофные, М – мезотрофные, Э – эвтрофные, ГЭ – гипертрофные) в различных природных регионах (тундра – лесотундра и тундра, тайга – северная и средняя тайга, леса – смешанные и широколиственные леса, степи – лесостепи и степи).



снижения  $\text{P}_{\text{орг}}$  (рисунок 4.2е), а для смешанных и широколиственных лесов, лесостепей и степей каких-либо тенденций не наблюдается.

Наиболее оправдано становится рассмотрение значения  $\text{TN}/\text{TP}$  для задач восстановления озер при рассмотрении в многолетнем ряду наблюдений его изменение в сопоставлении с изменением нагрузки  $\text{P}$  и  $\text{N}$  на водоем как продемонстрировано в [123, 190]. Как видно из таблицы 4.6 и рисунка 4.5а чем выше трофический уровень, тем выше накопление фосфора по отношению к азоту в экосистеме озер. Поэтому степень трофии (уровень накопления фосфора) более информативно характеризует отношение органического углерода к общему фосфору ( $\text{TOC}/\text{TP}$ ), чем отношение общего азота к общему фосфору ( $\text{TN}/\text{TP}$ ). Олиготрофным озерам характерно  $\text{TOC}/\text{TP} > 600$ , мезотрофным – 300-600, эвтрофным – 150-300 и гипертрофным –  $< 150$  (рис. 4.5б). К тому же на значение  $\text{TN}/\text{TP}$  может сильно влиять соотношение аллохтонного и автохтонного  $\text{OB}$ , характеризуемое  $\text{TOC}/\text{N}_{\text{орг}}$ . Хотя на разных трофических уровнях оно может варьировать, но аллохтонное  $\text{OB}$  преобладает в олиготрофных озерах, тогда как в эвтрофных и гипертрофных – автохтонное  $\text{OB}$ , обогащенное азотом (рис. 4.5в). Также немаловажной характеристикой  $\text{OB}$  особенно к концу вегетационного периода служит степень его трансформации, о которой можно судить по отношению  $\text{N}_{\text{орг}}/\text{NH}_4^+$ . Как видно из рисунка 4.5г чем выше трофический уровень, тем ниже это отношение. Однако для озер лесостепей и степей и, в какой-то мере, смешанных и широколиственных лесов, где содержание  $\text{NH}_4^+$  может уменьшаться не только вследствие нитрификации, но и химическим путем как вследствие менее устойчивой степени окисления, так и возможных потерях азота при нитрификации на стадии гидроксиламина в щелочной среде вследствие максимального стандартного потенциала (что отражается на рис. 4.2 II а). Поэтому контролировать данные изменения можно с помощью отношения  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ , в общем, с ростом трофности он повышается (рис. 4.5д).

#### 4.6. Классификация озер в различных природных регионах

Сделана попытка классификации озер по процентному распределению органического углерода, форм азота и фосфора (их сумма – 100%), трофическому статусу и общности показателей, характеризующих происхождение  $\text{OB}$ , степени его трансформации, обогащения нитратами либо их лимитирования (таблица 4.7). В тундре и тайге, где большинство озер лимитированы по  $\text{NO}_3^-$  (см. таблицу 4.6), выделяются группы (1, 7\*\*\*), где озера олиготрофные с аллохтонным  $\text{OB}$ , поступление нитратов больше, чем озера могут утилизировать (выделены

---

\*\*\* - здесь и далее по тексту в круглых скобках указаны номера групп из таблицы 4.7.

Таблица 4.7. Процентное распределение органического углерода, форм азота и фосфора (их сумма – 100%) для групп озер в различных природно-климатических регионах (тундра – лесотундра и тундра, тайга – северная и средняя тайга, леса – смешанные и широколиственные леса, степи – лесостепи и степи), выделенных по совокупной общности трофического статуса, показателей ОВ, его трансформации.

зона	n, %	№	ТОС	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Норг	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Рорг	ТОС Норг	Норг NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ТОС ТР	Троф. статус	Хар-ка ОВ**	Степень трансфор- мации ОВ**	Особые замечания
			%													
тундра	все		<b>92-98</b>	<b>0.05-1.78</b>	<b>0.01-0.46</b>	<b>1.5-5.6</b>	<b>0-0.06</b>	<b>0.05-0.62</b>	<b>19-64</b>	<b>2.5-45</b>	<b>0.4-60</b>	<b>421-2043</b>				
	15.7	1	97-98	0.05-0.24	> <b>0.10</b>	1.5-2.4	0	0.05-0.15	>40	>9	< <b>1</b>	>600	О	Ал	Н	нет лимитирования по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	27.6	2	97-98	<0.30	0.01-0.03	1.8-2.6	0-0.03	0.06-0.18	>35	>9	>6	>600	О	Ал	Н	
	27.6	3	97-98	<b>0.30-0.65</b>	0.01-0.05	1.6-2.8	0-0.06	0.05-0.12	>35	< <b>9</b>	>7	>700	О	Ал	<b>В</b>	
	12.9	4	95-97	0.22-0.38	0.01-0.02	>3.0	0-0.02	0.13-0.20	23-33	>9	>13	477-725	М		Н	
	12.9	5	94-96	> <b>0.65</b>	0.01-0.01	>3.0	0-0.02	0.20-0.23	19-27	< <b>9</b>	>26	421-462	М		<b>В</b>	Fo<0.1 км <sup>2</sup> , Si<0.86 мг/л
3.2	6	92	<b>1.78</b>	0.03	5.6	0	0.62	<b>16</b>	<b>3.2</b>	60	<b>148</b>	М	<b>Авт</b>	<b>ОВ</b>	Fo<0.1 км <sup>2</sup> , Si<0.2 мг/л	
тайга	все		<b>66-99</b>	<b>0.01-16.5</b>	<b>0.01-1.31</b>	<b>0.8-15.8</b>	<b>0-0.74</b>	<b>0-1.27</b>	<b>4-129</b>	<b>0.8-184</b>	<b>0.1-547</b>	<b>34-3755</b>				
	7.3	7	96-98	<0.30	> <b>0.10</b>	1.3-3.0	0-0.15	0-0.16	>33	>9	< <b>1</b>	>600	О	Ал	Н	нет лимитирования по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	20.5	8	95-98	<0.35	<0.08	1.8-4.4	0-0.06	0-0.08	>33	>9	1-20	>700	О	Ал	Н	
	7.9	9	95-99	<b>0.35-0.75</b>	<0.02	0.8-4.7	0-0.04	0.05-0.13	>33	< <b>9</b>	>22	>600	О	Ал	<b>В</b>	
	17.9	10	94-97	<0.35	0.01-0.05	2.2-5.4	0-0.13	0.09-0.34	17-44	>9	3-34	280-1080	М		Н	
	7.9	11	94-98	<b>0.35-1.00</b>	0.01-0.05	1.6-5.3	0-0.07	0.09-0.31	18-62	< <b>9</b>	7-52	245-872	М		<b>В</b>	
	7.3	12	90-97	0.08-1.39	0.01-0.09	2.6-8.8	0-0.08	0-0.42	10-29	4-71	3-79	206-1188	О и М	Авт		Сульфатные, кислые, Si<0.5 мг/л
	5.3	13	97-98	< <b>0.11</b>	< <b>0.05</b>	1.7-2.6	0-0.02	0.04-0.08	> <b>38</b>	>20	0.2-4	> <b>1267</b>	О	Ал	<b>ОН</b>	Цв 60-100°Pt-Co, pH>6
	4.6	14	98-99	< <b>0.04</b>	< <b>0.04</b>	1.2-1.6	0-0.01	0.02-0.06	> <b>60</b>	>36	1-2	> <b>1507</b>	О	Ал	<b>ОН</b>	Цв>100°Pt, кислые, Н>150 м абс.
	2.0	15	97-98	0.04-0.30	0.01-0.02	2.0-2.3	0.01	0.05-0.16	>43	7-56	3-17	>600	М	Ал	Н	Цв>100°Pt, кислые, Fo<0.1 км <sup>2</sup> , Si<0.5 мг/л, Н>150 м абс.
	6.0	16	95-97	0.18-0.68	0.01-0.39	2.2-3.9	0.01-0.23	0.09-0.39	24-44	<20	1-41	164-898	М и Э		Н	Цв>100°Pt, pH>6, Н<150 м абс.
	6.6	17	84-95	0.58-7.85	<b>0.11+0.83</b>	3.6-6.5	0.01-0.34	0.25-1.27	13-26	< <b>9</b>	3-16	52-359	Э	Авт	<b>В</b>	нет лимитирования по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	4.6	18	92-96	0.60-2.81	0.01-0.03	3.3-6.0	0.01-0.33	0.14-0.56	15-28	< <b>9</b>	>23	148-334	Э	Авт	<b>В</b>	
2.0	19	66-88	0.66-16.5	0.01-0.03	>10.0	0.04-0.74	0.45-1.20	< <b>8</b>	1-16	>36	34-130	ГЭ	<b>Авт</b>			

Таблица 4.7. Продолжение.

зона	п, %	№	ТОС	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>pr</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	PO <sub>pr</sub>	ТОС NO <sub>pr</sub>	NO <sub>pr</sub> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ТОС TP	Троф. статус	Хар-ка ОВ	Степень трансфор- мации ОВ	Особые замечания	
			%														
леса	все		<b>67-97</b>	<b>0.01-6.22</b>	<b>0.01-4.03</b>	<b>0.4-28.0</b>	<b>0-0.80</b>	<b>0.05-0.67</b>	<b>2-243</b>	<b>0.1-480</b>	<b>0-230</b>	<b>82-1609</b>					
	10.4	20	95-96	0.20-0.48	<0.07	3.2-4.9	0.01	0.09-0.13	19-30	>9	>7	>600	О и М		Н	лимитированы по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> и PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
	8.2	21	94-96	0.45-1.24	<0.07	3.1-4.6	0.02-0.06	0.15-0.22	21-31	<9	>9	343-523	М		В	лимитированы только по NO <sub>3</sub> , Цв>60°Pt-Co	
	8.2	22	91-93	0.81-1.94	<0.07	6.4-8.9	0.01	0.15-0.29	<b>13-17</b>	<9	>15	305-548	М	<b>Авт</b>	В	лимитированы по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и Si, Цв<30°Pt-Co	
	6.7	23	94-97	0.01-0.28	0.32-0.90	2.6-4.6	0.02-0.04	0.14-0.28	20-37	>17	<0.5	302-516	М		Н		
	15.5	24	85-95	0.44-5.03	0.13-1.58	3.3-8.7	0.01-0.10	0.05-0.26	10-28	<9	2-6	290-1609	М		В		
	4.5	25	91-94	2.76-6.22	<b>1.84-2.49</b>	<b>&lt;1.1</b>	0.02-0.07	0.07-0.12	<b>&gt;80</b>	<b>&lt;0.5</b>	1-3	>600	М		<b>ОВ</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> >10%-экв, К<0,3 мг/л	
	13.4	26	67-86	2.19-4.63	0.63-2.21	<b>&gt;10.0</b>	0.01-0.20	0.09-0.31	<b>&lt;8</b>	<9	1-5	218-460	М	<b>Авт</b>	В		
	13.6	27	91-94	0.71-2.59	0.01-0.03	3.8-6.9	0-0.22	0.25-0.46	13-25	<9	>30	172-340	Э и ГЭ		В	лим-ны по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Цв>60°Pt-Co	
	9.7	28	90-92	0.82-1.58	0.11-0.66	5.1-8.0	0.01-0.17	0.42-0.55	11-18	<9	1-5	136-213	Э и ГЭ	Авт	В	χ>150 мкСм/см	
9.7	29	85-95	0.01-0.97	<b>0.82-4.03</b>	2.9-9.1	0.07-0.80	0.19-0.38	9-32	>9	<b>&lt;0.5</b>	82-239	Э		Н?			
степи	все		<b>69-96</b>	<b>0.14-18.1</b>	<b>0.20-8.68</b>	<b>0.8-25.0</b>	<b>0.01-1.65</b>	<b>0.03-0.69</b>	<b>2-115</b>	<b>0.2-136</b>	<b>0.1-45</b>	<b>40-631</b>					
	16.9	30	88-94	<b>3.43-7.89</b>	0.86-1.59	<b>&lt;2.6</b>	0.03-0.14	0.12-0.23	>33	<b>&lt;0.5</b>	3-9	256-541	М		<b>ОВ</b>	рН<8, Fo<0.5 км <sup>2</sup>	
	16.9	31	83-91	1.26-6.85	0.20-1.37	3.9-11.9	0.01-0.13	0.10-0.33	7-23	0.6-5.4	3-7	266-474	М		В	рН 8-9	
	10.2	32	73-87	1.20-2.36	<b>1.20-3.38</b>	7.2-22.4	0.10-0.22	0.04-0.20	<12	>9	<b>&lt;1</b>	208-477	М	Авт	Н	рН 8-9, сульфатные, К<1.5 мг/л	
	16.4	33	69-81	<b>10.1-18.1</b>	0.31-1.00	7.1-25.0	0.07-0.77	0.13-0.69	<11	<b>&lt;2</b>	>10	65-169	Э и ГЭ	Авт	<b>ОВ</b>	рН<8, Fo<0.5 км <sup>2</sup>	
	13.2	34	89-96	0.98-2.38	0.25-0.69	2.4-8.0	0.02-0.15	0.03-0.15	11-40	1.7-4.3	3-4	<i>463-631</i>	Э		В	рН>9	
	13.2	35	77-82	0.14-1.14	0.34- <b>4.94</b>	>10.0	0.13-0.48	0.13-0.18	<8	>9	<b>&lt;1</b>	116-270	Э и ГЭ	Авт	Н?	рН 8-9, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> >10%-экв	
13.2	36	70-79	0.32-1.24	<b>2.60-8.68</b>	>10.0	<b>0.35-1.65</b>	0.17-0.38	<8	>9	<b>&lt;0.5</b>	40-109	ГЭ	Авт	Н?	рН<8		

\*\* - в колонках приняты следующие сокращения: Ал – аллохтонное, Авт – автохтонное; ОН – очень низкая, Н – низкая, В – высокая, ОВ – очень высокая.

по показателю  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- > 1$ ). Для остальных олиготрофных озер можно выделить группы (2, 8) с низкой трансформацией ( $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+ > 9$ ) и низким относительным содержанием  $\text{NH}_4^+ < \sim 0.30\%$  и групп озер (3, 9) с высокой трансформацией ОВ ( $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+ < 9$ ) и низким относительным содержанием  $\text{NH}_4^+ > 0.30\%$ , причем также разделяются группы (4, 10 и 5, 11 соответственно) мезотрофных озер, но у них значительно возрастает доля ОВ автохтонного происхождения (судя по  $\text{ТОС}/\text{Nорг}$ ), увеличивается как относительное содержание  $\text{Pорг}$ , так и доля накопленного фосфора (судя по  $\text{ТОС}/\text{TP}$ ). В тайге отдельно выделена группа (12) кислых сульфатных озер, где на твердых и кислого состава породах формируются воды крайне низкой минерализации (7-14 мкСм/см), а поступление аллохтонного органического вещества незначительно, озера замкнуты на внутренний круговорот и, по-видимому, с доминированием диатомового комплекса (судя по  $\text{Si} < 0.5$  мг/л). Среди гумифицированных озер есть две группы (13, 14) олиготрофных озер с крайне низкой трансформацией ОВ аллохтонного происхождения сильно обедненного N и P и их относительным содержанием минеральных и органических форм самым низким из всех рассматриваемых групп. Однако также выделяются высокоцветные как кислые мезотрофные озера (15), так и нейтральные мезотрофные и эвтрофные озера (16). Такие вариации высокоцветных озер по трофности, содержанию и остальным показателям могут быть связаны с их положением относительно болотного массива и соответственно типом водного питания, что влияет на поступление как качественного состава органического вещества как трофического ресурса, но и количеств питательных элементов. Так, например, в работе [31] на территории Дарвиновского заповедника выделены болотные озера: вблизи вершины болотного массива с высокой долей в питании поступающих на зеркало атмосферных осадков – кислотные олиготрофные; питающиеся поверхностными водами верхового болота – кислотные мезотрофные; на краю болотного массива, питающиеся стоком переходного болота и грунтовыми водами торфяника – нейтральные эвтрофные. Косвенно о данных различиях можно судить по высоте озер над уровнем моря, так для кислых олиготрофных и мезотрофных озер она более 150 м абс., тогда как для нейтральных мезотрофных и эвтрофных – менее 150 м абс. Для групп (17, 18, 19) эвтрофных и гипертрофных озер характерно значительное увеличение доли автохтонного ОВ, его высокая трансформация и соответственно достаточно высокие относительные содержания  $\text{NH}_4^+$ , однако в группе 17 не наблюдается полная исчерпанность нитратов, что может быть связано с превышением нитрификации над потребностями и/или высоким поступлением с водосбора. Отдельно выделяется озеро (6) в тундре, у которого трофический статус более соответствует эвтрофному типу, судя по совокупности всех рассматриваемых параметров. В общем, в тундре и тайге прослеживается закономерность изменения рассматриваемых параметров от низких к высоким трофическим уровням:

увеличение относительного содержания  $\text{NH}_4^+$ , трансформации ОВ ( $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+$ ), доли автохтонного ОВ ( $\text{ТОС}/\text{Nорг}$ ), количества накопленного фосфора ( $\text{ТОС}/\text{ТР}$ ).

Смешанные и широколиственные леса являются переходными по лимитированию  $\text{NO}_3^-$  на критическом уровне (см. также таблица 4.6) – 39% озер. В данных условиях находятся группы озер 20, 21, 22 (таблица 4.7), причем группу с низкой трансформацией ОВ ( $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+ > 9$ ) и по всем остальным показателям (низким относительным содержанием  $\text{NH}_4$ , отношением  $\text{ТОС}/\text{ТР} > 600$ ) можно отнести к озерам олиготрофного типа. Группы 21 и 22 с высокой трансформацией ОВ различаются по цветности и электропроводности, если у первой  $\text{Цв} > 60^\circ\text{Pt-Co}$ ,  $\chi > 100$  мкСм/см, то у второй  $\text{Цв} < 30^\circ\text{Pt-Co}$ ,  $\chi < 100$  мкСм/см и по характеру лимитирования и рассматриваемым показателям больше замкнуты на внутренний круговорот. Среди мезотрофных озер не лимитированных по  $\text{NO}_3^-$  отдельно выделяется группа 23, у которой, по-видимому, нитрификация обеспечивает больше (судя по крайне низким относительным концентрациям  $\text{NH}_4$ ), чем потребность экосистемы в нитратах. Также выделяется группа 25, у которой столь велика степень трансформации ОВ, что при крайне низком содержании  $\text{Nорг}$  велики как  $\text{NH}_4^+$ , так и  $\text{NO}_3^-$ , и ОВ представлено остатками труднорастворимой органики. В противоположность группе 25, у группы 26 столь велико относительное содержание  $\text{Nорг}$ , что вероятно столь обогащенное азотом ОВ, включает в значительных количествах как бактериальное, так и антропогенное ОВ. Среди эвтрофных и гипертрофных озер выделяется группа 27 (подобно 21) с лимитированием по  $\text{NO}_3^-$  и повышенной цветностью, что с одной стороны указывает на поставку гуминовых веществ как питательного субстрата, но с другой стороны вероятно замедляет оборот азота. Также выделяется группа 29, у которой велико поступление питательных веществ (судя по максимальной электропроводности), высокая минерализация органических веществ (судя по максимальным относительным концентрациям фосфатов), и, по-видимому, высокий уровень как поступления нитратов с водосбора, так уровень нитрификации (при снижении относительного содержания аммонийного азота). Последнее обстоятельство приводит к тому что показатель  $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+$  перестает работать и соотношение  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- < 1$  указывает на перераспределение  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  вследствие нитрификации на фоне вероятно большого поступления нитратов с водосбора.

В лесостепях и степях переходные черты изменений структуры распределения таких параметров как  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Nорг}/\text{NH}_4^+$  по трофическим уровням, отмеченных в смешанных и широколиственных лесах, еще более усиливаются вследствие неизбежных для данного региона агрохимических преобразований на водосборах. Минерализация органики повышена в озерах при  $\text{pH} < 8$ , если для мезотрофных озер (30) она выражается в увеличении минеральных форм азота (особенно  $\text{NH}_4^+$ ) при резком снижении  $\text{Nорг}$  подобно группе 25 в лесах, то для эвтрофных и гипертрофных озер (33, 36) – минерального фосфора, однако у

группы 33 невероятно высокие содержания аммонийного азота могут быть связаны не с чем иным как с высокой нагрузкой на водоем. Отдельно выделяется группа 34 эвтрофных озер с щелочной реакцией среды ( $\text{pH} > 9$ ), самыми низкими относительными содержаниями нитратов и фосфатов и по  $\text{TOC}/\text{N}_{\text{орг}}$  и  $\text{TOC}/\text{TP}$  они больше соответствует мезотрофному типу. Низкие содержания форм фосфора характерны для сульфатных озер (32), где это вероятно предопределяется низким возвратом питательных веществ с водосбора, судя по самым низким концентрациям калия в воде, подобный характер проявился и в группе 25 смешанных и широколиственных лесов. В резко щелочной среде (группа 34) не наблюдается перераспределения  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NO}_3^-$  наверное вследствие прерывания нитрификации на стадии гидроксилamina. Тогда как для групп (32, 35, 36) характерно превышение  $\text{NO}_3^-$  над  $\text{NH}_4^+$ , поэтому значения  $\text{N}_{\text{орг}}/\text{NH}_4^+ > 9$  при условии  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- < 1$  говорит не о низкой трансформации ОВ, а о перераспределении минеральных форм азота вследствие нитрификации.

#### **4.7. Влияние обогащения и обеднения вод биогенными элементами на продуктивность озер и состояние экосистем**

Антропогенное эвтрофирование водотоков и водоемов, в основном, сводится к увеличению внутриводоемного синтеза органического вещества вследствие возрастающего количественного развития и повышенной фотосинтетической деятельности основных продуцентов: фитопланктона, перифитона и высшей водной растительности, которое приводит к комплексу прямых и опосредованных негативных последствий [75]:

- увеличение продуктивности водных систем;
- изменение структуры сообществ;
- истощение кислорода в гипolimнионе;
- нарушения трофической структуры;
- зарастание берегов и дна водоема;
- ухудшение качества вод;
- деградация биоразнообразия;
- снижение запасов рыб.

Нарушение равновесия экосистемы вследствие высокого притока биогенных элементов приводит к отставанию деструкционных процессов от продукционных, а следовательно, к интенсивному накоплению в водоеме органического вещества. В водоемах, находящихся под сильным антропогенным воздействием, резко уменьшается активность микробиологических процессов, связанных с разложением органического вещества. Нарушение сбалансированности влечет за собой существенные изменения интенсивности процессов не только в водной толще,

но и в донных отложениях, что приводит к возрастанию темпов осадконакопления, а нередко, и к увеличению в донных отложениях органического вещества (таблица 4.8).

Таблица 4.8. Накопление и деструкция органического вещества фитопланктона на дне водоемов разного трофического уровня (г/м<sup>2</sup> год) [66].

Трофический уровень водоемов	Первичная продукция планктона	Накопление органического вещества на дне	Аэробная деструкция органического вещества в отложениях
Олиготрофный	10 - 30	до 2	до 2
Эвтрофный	70 - 200	5 – 20	4 – 13
Гиперэвтрофный	200 - 300	20 - 27	13 – 20

Сукцессия фитопланктона при обогащении озер биогенными элементами идет от чрезвычайно бедного планктона с преобладанием десмидиевых и золотистых водорослей через переходную стадию с преобладанием диатомей к высокопродуктивному планктону, где полностью доминируют сине-зеленые водоросли. Эти универсальные закономерности были прослежены при лимнологических исследованиях озер Финляндии, Северной Америки, Швеции, Норвегии, Польши, Центральной Европы, Дании и Северо-Запада СССР [71].

На основе многочисленных исследований условно можно выделить следующие стадии смены комплексов фитопланктона при эвтрофировании водоемов:

- увеличение эндогенных популяций водорослей, исходно доминировавших в водоеме;
- смена доминантов, появление экзогенных популяций и связанное с этим изменение сезонной сукцессии;
- резкое увеличение численности одного из доминантов или даже субдоминантов – «вспышка» вида, которая свидетельствует о нарушении стабильности всей экосистемы и может быть показателем активного эвтрофирования.

При массовом развитии одного вида нарушается функциональное равновесие в сообществе, что проявляется в обострении пищевой конкуренции и изменении структуры сообщества, усиливая доминирование отдельных эврибионтных видов, что в конечном счете отражается на биоразнообразии сообществ (таблица 4.9).

Индикаторные виды, это виды которые показывали бы тот или иной уровень трофии водоема выделить достаточно сложно. Вместе с тем, на основе изучения экологических требований видов к абиотическим условиям распространения, можно выделить виды, которые преобладают в эвтрофных водоемах.

Таблица 4.9. Величина индекса разнообразия (Н) в водоемах разной продуктивности [3].

Тип водоема	P, ккал/м <sup>2</sup> год	H, бит/экз.
Ультраолиготрофные	20—100	3.52—2.49
Олиготрофные	100—300	2.49—1.96
Мезотрофные	300—1000	1.96—1.52
Эвтрофные	1000—3000	1.52—1.20
Гиперэвтрофные	3000—6000	1.20—1.03

Наибольшую роль по биомассе во всех водоемах играют диатомовые, сине-зеленые и динофитовые водоросли. Диатомовые преобладают в планктоне в течение всего периода открытой воды, хотя роль отдельных видов в различные сезоны различна. Среди центрических диатомей к массовым видам планктона относятся виды из родов *Aulacosira*, *Cyclotella*, и *Stephanodiscus* [71]. При эвтрофировании водоемов сукцессия диатомовых водорослей идет от бедного диатомового планктона с преобладанием истинно планктонных центрических диатомей ацидофильных и галофобов через стадии с богатой смешанной диатомовой флорой к преобладанию в мелководных эвтрофных водоемах литоральных и бентоснопланктонных, преимущественно пennaиных диатомей, галофильных и алкалфильных организмов, способных к факультативному гетеротрофному росту в среде, богатой органическим веществом [71]. Сине-зеленые водоросли широко распространены в планктоне водоемов всех широт. Массовое их развитие вызывает “цветение” воды в эвтрофных водоемах [75]. В водоемах всех широт сине-зеленые представлены в основном летними и летне-осенними видами. Их вегетация приурочена к периоду наибольшего прогрева воды. Поскольку трофическое состояние озер с каждым годом ухудшается, сине-зеленые водоросли приобретают тенденцию к доминированию, увеличивая продолжительность продуктивного сезона. Если исходить из наших данных по концентрации фосфора, то можно рассчитать следующие параметры состояния экосистемы, основываясь на зависимостях, полученных А.Ф. Алимовым [3] и А.П. Мусатовым [53] (таблица 5.10).

Олиготрофикация озер. Под олиготрофикацией понимается обратный эвтрофированию процесс – уменьшения притока количества питательных веществ для водорослей, вызывающее сокращение продуктивности озер. В середине 80-х годов были предложены многие мероприятия контроля за притоком биогенных элементов, которые привели к снижению негативных последствий эвтрофирования. Как правило, эти мероприятия связаны с уменьшением сброса в крупные водные системы загрязненных биогенными элементами стоков (коммунальных, хозяйственных, производственных и т.д.) или их очисткой достаточно дешевым и доступным способом (с помощью квасцов или FeCl<sub>3</sub> в активированном шламе).



Таблица 4.10. Основные структурно-функциональные показатели экосистем в различных природно-климатических зонах, рассчитанные по зависимостям, полученным в [3, 53].

Показатели	Зоны		
	Тундра, северная и средняя тайга, 70-60° с.ш.	Южная тайга, смешанные и широко-лиственные леса, 60-50° с.ш.	Лесостепь, степь, пустыня, 50-40° с.ш.
Сумм температур больше 10°C	380-1400	1400-2400	2400->3000
Соотношение озер (%) по концентрации общего фосфора (<10:10-35:>35 мкгР/л)	63:35:2	6:61:33	0:44:56
Ббакт, ккал/м <sup>2</sup> год	0.3-4	3-12	6-12
Бфитопланктон, ккал/м <sup>2</sup> год	0.01-1	0.3-3	1-30
С1 "а", мкг/л	<0.2-2	1-10	10->100
Бзоопланктон, ккал/м <sup>2</sup> год	4-20	10-90	40-400
Бзообентос, г/м <sup>2</sup>	0.2-4.4	2-20	10->200
ВДБ	0.03-0.45	0.03-0.2	0.02-0.05
Р <sub>p</sub> , ккал/м <sup>2</sup> год	0.01-0.5	0.1-2.0	0.1-4.0
Н бит/экз	4.0-1.5	3.5-1.5	3.5-<1.0
(R/V) <sub>e</sub>	≈4	≈4	≈4

Олиготрофикация эвтрофных озер важна для устранения нежелательных последствий, влияющих на обработку воды для питьевых нужд, рыболовство, санитарные условия купанья и отдых (туризм). Многие крупные эвтрофные озера Европы и Северной Америки, восстановили трофический статус [105].

Однако в малых озерах, в которых эвтрофирование вод развивается вследствие общерегиональных нагрузок процесс контроля более сложный. Олиготрофикация может происходить вследствие процессов естественного и опосредованного деятельностью человека характера:

- повышение утилизации биогенных элементов на водосборе путем повышения продуктивности наземных экосистем, например засеванием водосбора травами и их выкосом;
- засаживание околосредовой растительностью берегов, способной поглощать избыточный приток биогенных элементов, с последующим удалением (выкосом) высшей водной растительности;
- расчистка леса и удаление опада;
- дренаж заболоченных земель и канализация потоков в озера;
- известкование озер, добавление алюминия и т.п., приводящее к образованию труднодоступных солей;

- изменение в соотношении N и P, поскольку с сельскохозяйственных полей смывается меньшее количество фосфатов по сравнению с соединениями азота;

- биоманипуляции в трофической структуре, обеспечивающие удаление водорослей, т.е. удаление планктоноядных рыб или вселение фитофагов.

Хотя для некоторых озер и наблюдается естественный процесс олиготрофикации, однако, как упоминалось, естественным процессом является постепенное повышение продуктивности. В ряде озер, с которыми проводились биоманипуляции, изменяющие трофическую структуру экосистемы, например, вылавливанием планктофагов и тем самым, снижением выедания зоопланктона в малых озерах или вселением травоядных рыб, проявлялся очень временный эффект олиготрофикации, поскольку в этих случаях не изменялся ежегодный приток N и P [164].

При всех положительных сторонах олиготрофикации есть и другая сторона – снижение рыбопродуктивности [176].

## ГЛАВА 5 . РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ

Водные системы являются коллекторами многих видов загрязнения, отражают изменения геохимических циклов элементов, происходящие на водосборе и самом водоеме под влиянием человеческой деятельности. Рассеивание элементов в окружающей среде происходит в результате как естественных так и антропогенно-обусловленных процессов. К последним относятся: промышленное производство, добыча полезных ископаемых, сжигание различного вида топлив. Такой показатель как технофильность элементов за последние 30 лет увеличился более чем в 5 раз для Cd, Mo, Zn, Mn, Zr, Pb; в 1.5-3 раза – для Ni, Co, Cu, W, Au, Bi, Se. В процессе техногенного перераспределения элементов обогащается не только литосфера, но и гидросфера. Водные объекты являются в конечном итоге коллекторами антропогенного рассеивания элементов в окружающей среде. За счет человеческой деятельности в окружающую среду и, в частности, в пресноводные системы в глобальном масштабе поступают большие объемы элементов, включая опасные - Zn, Cd, Cr, Mn, Mo, Sb, Sn, Ni, Cu и Pb.

Металлы поступают в водные артерии в составе стоков различных производств, диффузных источников, выщелачиваются из минеральных пород кислотными осадками. Известно, что целый ряд массовых заболеваний человека связан с образованием техногенных геохимических аномалий: ртуть вызывает нейрологический эффект, кадмий и свинец обладают канцерогенными и гонадотоксичными свойствами; избыток микроэлементов в организме приводит к эндемичным заболеваниям: стронций к патологиям костных тканей, молибден – подагре медь – анемии и др. В последние годы широкую известность получают новые токсикологические свойства элементов. Примером может служить алюминий, который вызывает ряд нейрологических заболеваний человека. Отмечается рост таких элементов в последние годы как Pt, Rh, Pd, Ga, и Ir как результат широкого развития электронной индустрии.

Среди природных объектов, микроэлементный состав вод суши наименее изучен. В научной литературе, чаще приводятся характеристики содержаний небольшого ряда металлов в водных объектах сильного загрязнения или в целом для вод суши. При этом пределы варьирования концентрации таковых могут исчисляться несколькими порядками. Поэтому целью данной главы было сформировать представление о зональных особенностях и вариабельности элементного состава вод малых озер (не подверженных прямому антропогенному воздействию); выделить ключевые природные и антропогенные процессы, определяющие содержания микроэлементов; рассчитать коэффициенты водной миграции элементов для различных природно-климатических зон.

### 5.1. Техногенное рассеивание металлов

Рассеивание элементов биосфере в современной период происходит как в результате природных, так и антропогенно-обусловленных процессов. А.Е. Ферсман следующим образом сформулировал понятие техногенного рассеивания элементов: - «Хозяйственная промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимой с процессами самой природы. Вещество и энергия не беспредельны по сравнению с растущими потребностями самого человека; природные геохимические законы распределения и концентрирования элементов сравнимы с законами технохимии, т.е. химическими преобразованиями, вносимыми промышленностью и хозяйственной деятельностью». Геохимическая деятельность человека может быть сведена к следующим основным пунктам [72]:

1. Извлечение элементов из глубин и их обогащение;
2. Перераспределение элементов недр на земной поверхности;
3. Сельско-хозяйственная и технологическая перегруппировка элементов на поверхности Земли.

Впервые понятие технофильности химических элементов было введено А.И. Перельманом [61]. «Фильность» – т.е. необходимость для жизни в контексте технического прогресса на планете, который подчинен интересам человечества, но не природы. Этот показатель представляет собой отношение средней добычи элемента к кларку литосферы и характеризует степень использования химических элементов из Земной коры. В таблице 5.1. приведены данные по технофильности химических элементов по данным Перельмана с уточнениями Н.Ф. Глазовского [19], значения технофильности рассчитанные для периодов 1992-2000 гг. и 2007-2010 гг [41, 42, 43]. В последние годы технофильность многих металлов достигла высоких значений: Cd –  $1.5 \times 10^{10}$ , Pb –  $2.4 \times 10^9$ , Cu –  $3.3 \times 10^9$ , Ni –  $2. \times 10^8$ , Zn –  $1.4 \times 10^9$ , Sr -  $7 \times 10^6$  (таблица 5.1). За последние 30 лет этот показатель увеличился более чем в 5 раз для таких элементов, как Cd, Mo, Zn, Mn, Zr, Pb; в 1.5-3 раза – для Ni, Co, Cu, W, Au, Bi, Se. Для ряда элементов, показатель технофильности только в последнее десятилетие увеличился в 5-10 раз, например для Mn, Al, Cu и других. Технофильность свинца за прошлое столетие возрасла в ~ 2,6 раза. Если учесть, что более 50% свинца поступает в окружающую среду за счет сжигания топлива, то масштабы его нарастания в окружающей среде весьма высоки. В результате интенсивного развития электронной индустрии отмечается рост таких элементов как Pt, Rh, Pd, Ga, и Ir , хотя точные данные по добыче этих элементов не приводятся. По значениям технофильности элементы можно расположить в следующий ряд:

Cd>Bi>Au>Cu>Ag>Sb>Pb>Mo>Zn>Sn>Br>J

>W>Se>Hg>As>Ni>Mn>Fe>Zr>Co>Nb>Ba>Al>Li>Sr>V>Cs>Ta>Cr>Ge>Be>Mg>Ti>Tl>Ga.

Таблица 5.1. Технофильность по данным А.И. Перельмана с уточнениями Н.Ф. Глазовского [19], а также по нашим определениям за периоды 1992-2000 и 2007-2010 гг..

Элемент	Технофильность		
	1982 <sup>1*</sup>	1992-2000 гг. <sup>2*</sup>	2007-2010 гг. <sup>3*</sup>
Li	$1.7 \cdot 10^6$	-	$7 \cdot 10^6$
Be	$5 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^5$
Mg	$1.5 \cdot 10^6$	-	$4 \cdot 10^5$
Al	$1.5 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^6$	$2.5 \cdot 10^7$
Ti	$1.7 \cdot 10^6$	-	$3 \cdot 10^5$
V	$2 \cdot 10^5$	-	$6 \cdot 10^6$
Cr	$2 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6$
Mn	$5 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^8$
Fe	$5.3 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^8$	-
Co	$5 \cdot 10^6$	$8.3 \cdot 10^6$	$4.4 \cdot 10^7$
Ni	$3 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^8$	$2.7 \cdot 10^8$
Cu	$5 \cdot 10^8$	$9.1 \cdot 10^8$	$3.3 \cdot 10^9$
Zn	$2 \cdot 10^8$	$9.1 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^9$
Ga	$5.2 \cdot 10^3$	-	-
Ge	$7 \cdot 10^5$	-	$1 \cdot 10^6$
As	$2.9 \cdot 10^8$	-	-
Se	$2 \cdot 10^8$	-	$4.5 \cdot 10^8$
Br	$7 \cdot 10^8$	-	-
Sr	-	$6.3 \cdot 10^6$	-
Zr	$6 \cdot 10^6$	$4.8 \cdot 10^7$	$6.9 \cdot 10^7$
Nb	-	$1.2 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^7$
Mo	$2 \cdot 10^8$	$4.1 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^9$
Ag	$1 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^9$
Cd	$1.9 \cdot 10^9$	-	$1.5 \cdot 10^{10}$
Sn	$5 \cdot 10^8$	$5.5 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^9$
Sb	-	$2.5 \cdot 10^9$	$2.9 \cdot 10^9$
J	$n \cdot 10^8$	-	-
Cs	$5 \cdot 10^6$	-	-
Ba	$3 \cdot 10^7$	-	-
Ta	-	$3.1 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^6$
W	$1.5 \cdot 10^8$	$2.8 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^8$
Au	$2 \cdot 10^9$	$4.6 \cdot 10^9$	$4.8 \cdot 10^9$
Hg	$5 \cdot 10^8$	$2.8 \cdot 10^8$	-
Tl	$2 \cdot 10^5$	-	$2 \cdot 10^5$
Pb	$9 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$
Bi	$3 \cdot 10^9$	-	$8.7 \cdot 10^9$
U	$1.2 \cdot 10^8$	-	-

<sup>1\*</sup>Рассчитана Н.Ф. Глазовским [19]

<sup>2\*</sup>Рассчитана по данным 1992-2000 [41, 42]

<sup>3\*</sup>Рассчитана по последним данным 2007-2010 [43]

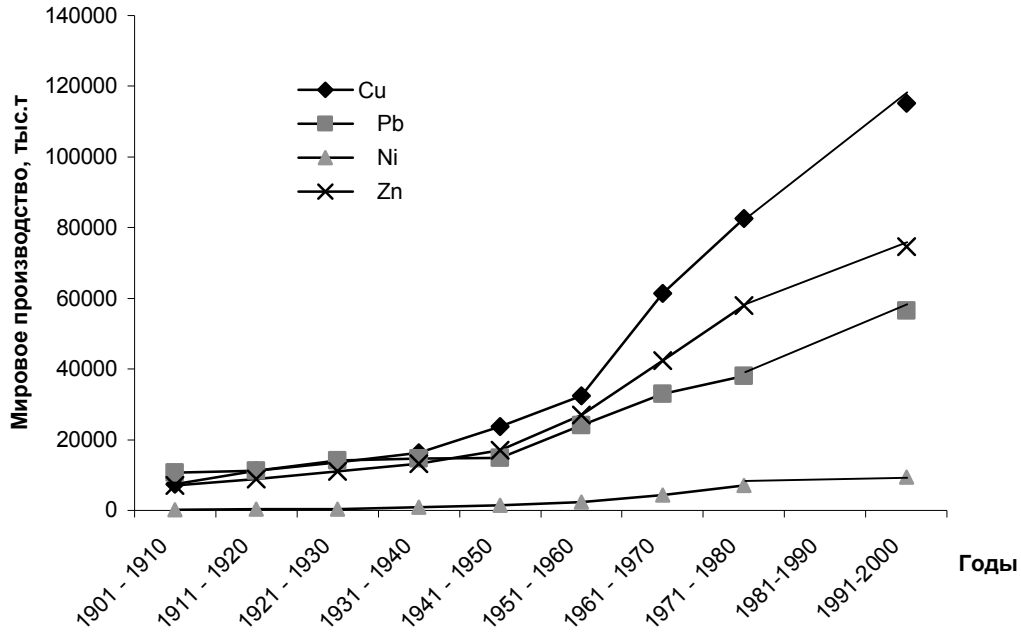
В результате человеческой деятельности объемы поступления металлов в водные объекты за счет антропогенных источников становятся сопоставимыми с таковыми за счет природных (таблица 5.2). Техногенное рассеяние элементов и соответственно загрязнение ими окружающей среды связано с все возрастающим ростом объемов промышленного производства. Это хорошо иллюстрируется на примере анализа динамики кривых роста мирового производства Cu, Pb, Ni и Zn (рисунок 5.1а) и поступления этих же элементов в окружающую среду в течение XX века (рисунок 5.1б). При построении кривых роста данные до 1980г использованы из [52]; для 1991-2000гг - объемы поступления элементов в окружающую среду эмпирически рассчитаны по соотношению производства и рассеивания [41, 42].

Таблица 5.2. Поступление химических элементов (тыс. т./год) в окружающую среду и озера за счет природных процессов, а также объемы антропогенного поступления в озера по оценкам различных авторов.

Элемент	Поступление за счет химического выветривания		Антропогенное поступление	
	Речной сток	Сток из озера <sup>5)</sup>	В озера <sup>5)</sup>	В окружающую среду
Cr	60.0 <sup>3)</sup>	37	63	54-130 <sup>3)</sup>
Mn	440 <sup>1)</sup>	271	2903	-
Fe	25000 <sup>1)</sup>	15375	31925	-
Ni	300 <sup>1)</sup>	184	161	47 <sup>2)</sup> ; 43-98 <sup>3)</sup>
Cu	375 <sup>1)</sup>	231	229	56 <sup>2)</sup> ; 56-263 <sup>3)</sup>
Zn	370 <sup>1)</sup>	227	693	314 <sup>2)</sup> ; 315-840 <sup>3)</sup>
Mo	13 <sup>1)</sup>	8	92	-
Ag	5 <sup>1)</sup>	3.1	3.9	-
Cd	4.65 <sup>3)</sup>	2.9	43	7-11 <sup>3)</sup>
Sn	1.5 <sup>1)</sup>	1	26	-
Sb	1.3 <sup>1)</sup>	0.8	22.2	-
Pb	180 <sup>1)</sup> ;	111	119	449 <sup>2)</sup> ; 360-440 <sup>3)</sup>
Hg	3 <sup>4)</sup>	1.8	-	5-10 <sup>3)</sup>

Примечание: 1) – [86], 2) – [52], 3) – [11], 4) – [111], 5) – [50].

а)



б)

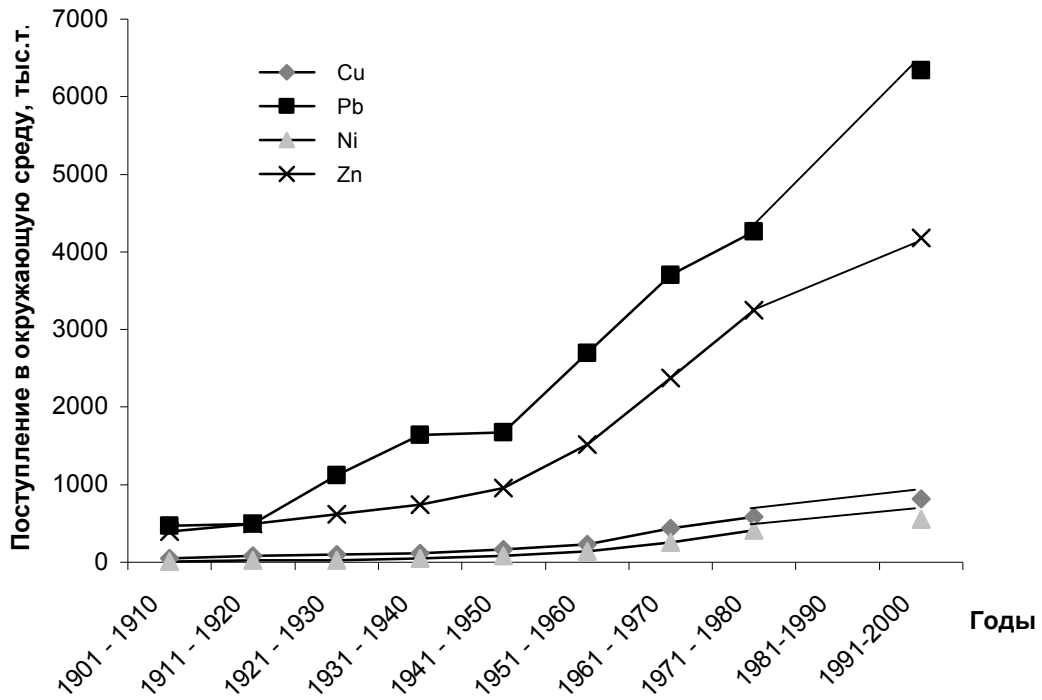


Рисунок 5.1. Мировое производство (а) и глобальное поступление в окружающую среду (б) Cu, Pb, Ni, Zn за период 1901-2000гг

Особую тревогу вызывает обогащение природных сред такими токсичными элементами, как ртуть, кадмий и свинец, представляющих особую опасность для здоровья населения. На рисунке 5.2. приведена динамика снижения выбросов в атмосферу в глобальном масштабе наиболее опасных элементов: Hg, Pb и Cd в период с 1990 по 2001 гг. Как видно, объемы выбросов от антропогенных источников все еще значительно превышают природные. Существующие технологии на большей части производств в России пока допускают сброс недостаточно очищенных сточных вод в природные водоемы, а также аэротехногенное загрязнение водосборов за счет выбросов в атмосферу. Типичными источниками обогащения природной среды металлами являются:

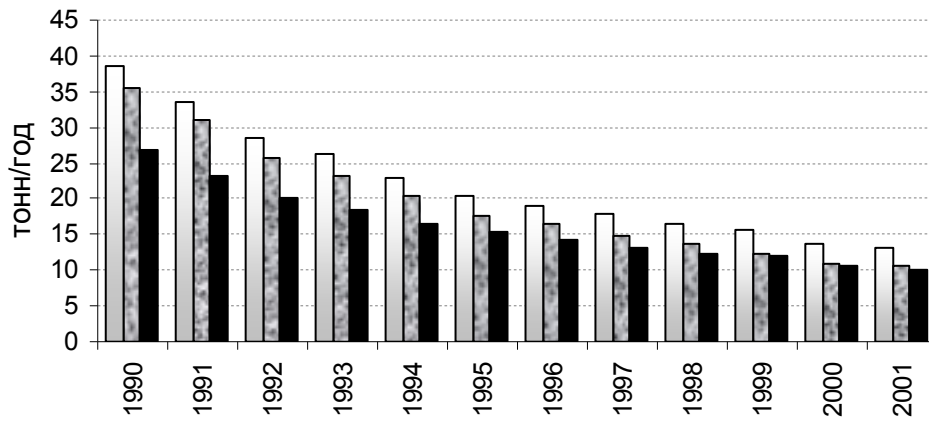
- горно-добывающая и горно-перерабатывающая промышленность;
- металлургическая промышленность;
- строительство и эксплуатация линейных сооружений (нефте- и газопроводы, железные и автомобильные дороги, ЛЭП и др.);
- топливно-энергетический комплекс (котельные, ТЭЦ);
- военные объекты;
- транспорт (морской, трубопроводный);
- предприятия ЖКХ и др.

Горнодобывающее и обогатительное производства является одним из наиболее мощных источников загрязнения металлами окружающей среды с широким спектром химических элементов. Вид производства определяет технотипоморфность ассоциации элементов. Рудные месторождения с момента начала добычи и обогащения руд становятся источниками загрязнения окружающих территорий химическими элементами [59]. Сопутствующая пылевая эмиссия и эрозионные процессы, смывы их отвалов пород, карьерные и шахтные воды, откачиваемые на рельеф местности, формируют, как правило, щелочные потоки с высоким содержанием взвешенных веществ и металлов. Каждый вид производства формирует технотипоморфные ассоциации элементов в импактных зонах загрязнения.

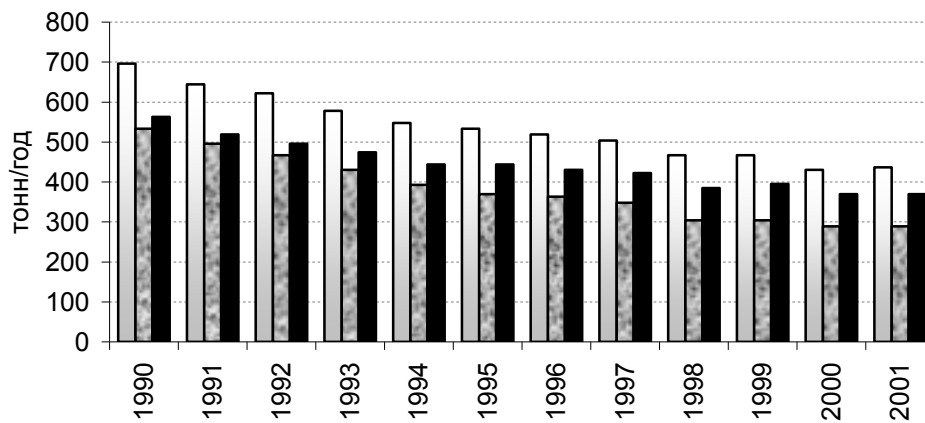
Особенно высокими содержаниями металлов характеризуются дымовые выбросы заводов по переработке цветных металлов и производству аккумуляторов. С дымовыми выбросами эмиссия металлов происходит как в составе пылевых частиц, так и аэрозолей. В первом случае металлы в составе минеральных частиц (пыли) осаждаются вблизи источника выбросов, в дальнейшем могут смываться в природные водоемы. Как правило, радиус распространения металлов в составе пылевых частиц не превышает 20-30км в зависимости от розы ветров. В составе аэрозолей металлы мигрируют на значительно более дальние расстояния. В этой форме они поднимаются в высокие слои атмосферы, формируя глобальный уровень загрязнения.



Pb



Cd



Hg

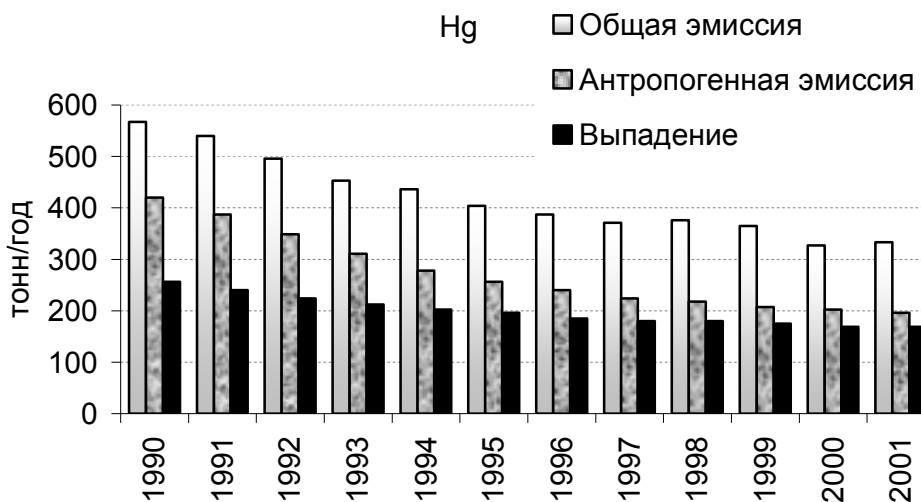


Рисунок 5.2. Общая эмиссия Hg, Pb и Cd в окружающую среду наиболее опасных металлов в последние десятилетия, за счет антропогенных источников, а также объемы их выпадения в Европе в период 1990-2001 гг. [98].

В таблице 5.3. представлены ассоциации элементов, характерные для тех или иных видов производств.

Таблица 5.3. Ассоциации элементов, характерные для различных видов производств (составлена по данным [19, 51, 52, 59, 70, 194])

Вид производства	Технотипоморфные элементы
Урбанизированные территории	Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, Ag, Sn, Cr - Ni, Cd, Hg, Pb, W, Sn, Ag.
Теплоэнергетические производства, работающие на угле	Hg, Br, Cl, F, Se, B – в составе аэрозольной эмиссии, Zn, As, Cd, Ga, Ge, Pb, Sb, Sn, Te, Co, Cr, Mo, Ni, Cu – в составе сажевых частиц
Горно-обогатительные производства:	
медно-никелевое	Cu, Ni, Co, Ba, Pb, Zn, Ag, Cd
колчеданно-полимерного	Zn, Cd, Pb, As, Ag, Se
ртутно-сурьмянное	Hg, Sb, As, Te, Ag, Bi, Zn, Mo
полиметаллическое	Pb, Zn, Cu, Ag, Cd, Hg, As, Mo
апатито-нефелиновое	P, Al, Sr, Rb, Ce, ?

Основной характеристикой урбанизированных территорий является формирование большого количества отходов. Большая часть не утилизированных отходов вывозится на свалки, которые становятся источниками поступления загрязняющих веществ в почву, подземные и поверхностные воды. Практически во всех видах отходов накапливаются химические вещества, обладающие повышенной токсичностью [70].

Теплоэнергетические станции являются источником рассеивания большого спектра элементов. При сжигании угля в теплоэнергетических установках происходит обогащение окружающей среды элементами как за счет непосредственного испарения при сгорании угля, так и их распространения в составе летучей сажи и выпадения золы вблизи производства. При сжигании угля, а также отходов, высвобождаются многие рассеянные элементы (механизм: при высоких температурах элементы испаряются и соответственно при низких – осаждаются (конденсируются)). Высвобождение элементов зависит от их количества в угле, поведения в зоне сжигания, распределения между летучей золой и зольным остатком. Так или иначе рассеянные элементы не испаряющиеся в течение сжигания будут составлять матрицу и летучей золы и зольного остатка в форме и гомогенного расплава и кристаллической фазы, а элементы частично или полностью испаряющиеся будут подвергаться дальнейшей трансформации: адсорбции, конденсации и химической трансформации [194]. На рисунке 5.3. приведена классификация поведения рассеянных элементов при сжигании угля на основе их

летучести. Поэтому, вокруг теплоэнергетических производств формируются ореолы с повышенным содержанием большого спектра элементов, включая такие опасные как ртуть, селен, кадмий, мышьяк, которые в конечном итоге поступают в водные объекты с территории промплощадок, с талым снегом и дождевыми смывами.

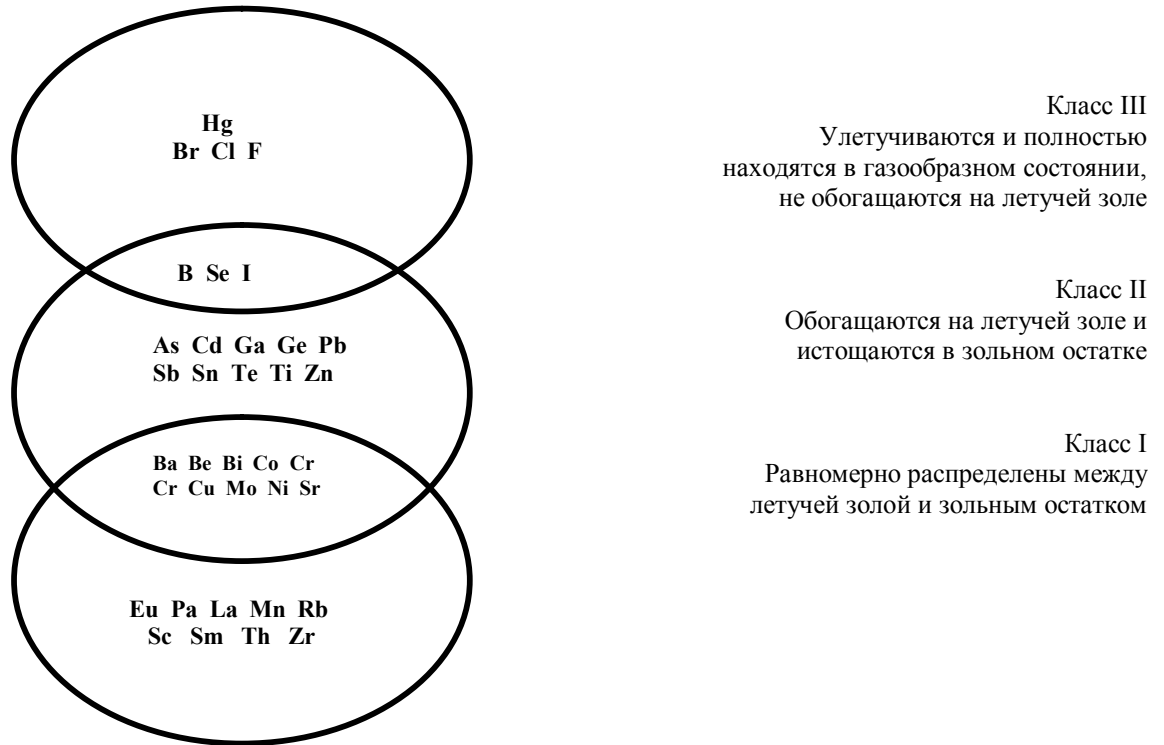


Рисунок 5.3. Классификация рассеивания элементов при сжигании угля на основе их летучести [194]. В 1-ый класс входят элементы зольного остатка, во 2-й – преимущественно рассеиваются в составе летучей золы; в 3-й – элементы, которые испаряются в процессе сжигания угля.

Как правило, выбросы металлургических и теплоэнергетических производств сопровождаются эмиссией кислотообразующих веществ, которые распространяются на более дальние расстояния и могут оказывать опосредованное влияние на водные системы путем кислотного выщелачивания лабильных элементов (в особенности алюминия, кадмия, цинка и других) из слагающих пород, повышая их содержания в водной среде многократно.

## 5.2. Зональные отличия и внутризональная вариабельность

Широтная зональность определяет разнообразие сочетаний природных условий формирования химического состава вод, таких как климат, распространенность горных пород, почв, растительности. Расположение исследованных озер приурочено к районам распространения магматических и метаморфических пород Балтийского щита, которые охватывают тундру и тайгу Кольского п-ова и Карелии, а также осадочных пород, которые охватывают смешанные и широколиственные леса, лесостепи и степи, полупустыни и пустыни равнины.

Выщелачивание подстилающих пород является основным источником поступления элементов в водные объекты. Кроме этих источников и зональных условий формирования химического состава вод озер, микроэлементный их состав подвержен трансформации, связанной с развитием как природных (органическое подкисление вод), так и антропогенно-обусловленных процессов, таких как эвтрофирование и антропогенное закисление. Выпадение из загрязненной атмосферы и активное опосредованное выщелачивание кислотными осадками в последние годы также можно отнести к явлениям техногенной миграции элементов [46]. Поэтому для отображения степени и тенденций развития этих процессов в таблице 5.4 приведены значения рН, цветности (Цв), электропроводности ( $\chi$ ), содержания макрокомпонентов вод, в том числе Si, и биогенных элементов (P, N). В анализ не включались элементы, средние значения которых были ниже порога аналитического обнаружения: Te, Hg (с порогом обнаружения <0.05 мкг/л), Ge, Ru, Pd, Hf, Os, Ir, Pt, Au, Sm, Eu, Dy, Er, Yb, Lu (с порогом обнаружения <0.02 мкг/л), Rh, Ta, Tl, Tb, Ho, Tm (с порогом обнаружения <0.01 мкг/л).

Тундра и лесотундра. Особенностью природных вод здесь является низкая минерализация вод и олиготрофный характер озер, которые обусловлены: преимущественным атмосферным их питанием (преобладанием осадков над испарением), развитием здесь устойчивых к химическому выветриванию геологические формаций (в основном представленных основными и кислыми породами), тонкого почвенного покрова (тундровые глеевые и тундровые подбуры, местами болотно-торфяные и торфяно-глеевые) и слабой растительности (мохово-лишайниковая, ерничко-кустарниковая и лесотундровые березняки). Грубообломочная остаточная кора выветривания с высокой твердостью пород определяет низкие содержания основных ионов, особенно кальция, по минерализации озера – ультрапресные с кислой и нейтральной реакцией вод (рН 4.7-6.9). Влияние морских аэрозолей Баренцева моря формирует хлоридно-натриевые воды.

Таблица 5.4. Элементный состав вод (медиана, в скобках минимальное и максимальное значения) озер в различных природных зонах Восточно-Европейской равнины (*n* - количество определенных микроэлементов, числитель – Al, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Co, Cd, Pb и As, знаменатель – остальные микроэлементы, определения которых выполнено ICP-MS техникой).

Элемент, показатель	Тундра и лесотундра <i>n</i> =45/10	Северная и средняя тайга <i>n</i> =169/13	Смешанные и широколиственные леса <i>n</i> =62/29	Лесостепи и степи <i>n</i> =12/12	Полупустыни и пустыни <i>n</i> =5/5
pH	6.6 (4.7-6.9)	6.8 (4.2-7.7)	7.4 (4.5-8.5)	8.0 (6.8-9.7)	7.9 (7.5-8.7)
$\chi$ , мкСм/см	29 (16-55)	30 (8-117)	122 (14-330)	436 (86-1072)	4420 (437-14783)
Цв, °Pt-Co	22 (0-266)	40 (0-320)	40 (8-225)	24 (10-120)	11 (0-21)
$C_{орг}^{1*}$	5.2 (2.6-18.4)	7.7 (1.6-24.9)	9.9 (4.2-32.2)	7.8 (4.1-57.7)	6.0 (3.2-8.8)
$C_{неорг}$	0.7 (0-1.7)	2.0 (0-10.1)	14.3 (0.6-37.3)	28.8 (6.0-102)	35.1 (21.1-70.4)
S	0.8 (0.3-2.1)	0.9 (0.2-4.3)	1.5 (0.2-14.1)	8.1 (3.3-86.5)	296 (12.5-705)
Cl	4.7 (1.7-11.5)	1.1 (0.2-13.5)	1.6 (0.4-24.0)	34.5 (0-119)	581 (19.5-2708)
Ca	1.1 (0.2-2.7)	2.4 (0.2-10.0)	18.0 (2.4-68.0)	22.0 (14.0-132)	196 (26.6-593)
Mg	0.7 (0.3-1.4)	0.9 (0.1-5.5)	3.4 (0.5-14.4)	15.0 (1.2-74.4)	97.9 (14.1-299)
Na	3.3 (1.4-8.0)	1.7 (0.4-10.4)	1.5 (0.4-14.1)	50.5 (1.4-115)	460 (32.0-1667)
K	0.3 (0.1-0.7)	0.6 (0.1-3.7)	0.8 (0.1-8.1)	4.0 (1.3-23.0)	18.8 (2.5-28.0)
Si	1.1 (0.1-3.9)	1.8 (0-13.1)	0.6 (0-5.8)	0.6 (0.1-9.2)	0.5 (0.3-1.8)
$P^{2*}$	5 (1-46)	9 (1-142)	29 (8-232)	33 (12-257)	448 (0-1700)
N	144 (48-386)	255 (57-1850)	793 (295-3940)	1045 (480-2910)	3450 (580-10880)
Li	0.18 (0.11-0.65)	0.59 (0.18-1.40)	0.58 (0.06-2.01)	1.77 (0.42-13.3)	62.4 (7.22-77.1)
Rb	0.63 (0.34-1.73)	1.60 (1.06-3.70)	1.32 (0.09-5.98)	1.56 (0.55-8.73)	0.90 (0.52-1.34)
Cs	9.45 (8.17-11.2)	8.93 (0.84-15.6)	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.02)
Cu	0.7 (0.2-2.9)	0.6 (0.2-4.4)	0.7 (<0.5-15.6)	0.8 (<0.5-5.5)	3.6 (1.6-13.3)
Ag	0.02 (<0.01-0.06)	0.10 (<0.01-0.19)	0.01 (<0.01-0.07)	<0.01(<0.01-0.06)	0.04 (0.01-0.11)
Be	<0.01(<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.02)	0.02 (<0.01-0.07)	<0.01(<0.01-0.04)	0.02 (<0.01-0.04)
Sr	11 (4-23)	23 (2-186)	46 (2-417)	91 (22-249)	1828 (420-2865)
Ba	4.23 (2.24-10.9)	7.09 (3.23-37.1)	8.68 (2.12-51.9)	19.6 (5.62-96.3)	32.3 (26.0-47.6)
Zn	0.9 (0.2-4.7)	0.9 (0.2-25.0)	1.0 (<0.2-45.6)	4.6 (0.2-17.8)	10.1 (0.9-28.5)
Cd	0.09 (<0.05-0.21)	0.05 (<0.05-0.61)	0.05 (<0.05-1.77)	0.05 (<0.05-1.60)	<0.05 (<0.05-0.12)
Sc	0.4 (<0.1-0.8)	0.8 (<0.1-3.0)	0.5 (<0.1-2.4)	0.5 (0.2-4.0)	0.5 (0.3-1.1)
Y	0.07 (0.02-0.10)	0.05 (0.02-0.23)	0.01 (<0.01-0.11)	0.01 (<0.01-0.04)	0.09 (0.08-0.13)
La	0.24 (0.07-0.62)	0.37 (0.13-4.10)	<0.02(<0.02-0.54)	0.03 (<0.02-0.19)	0.26 (<0.01-1.13)
Ce	0.29 (0.12-1.13)	0.42 (0.16-1.94)	0.02 (<0.01-0.94)	0.03 (<0.01-0.29)	0.39 (0.04-1.08)
Pr	0.04 (0.01-0.07)	0.05 (0.02-0.18)	<0.01(<0.01-0.09)	<0.01(<0.01-0.05)	0.06 (<0.01-0.16)
Nd	0.10 (0.04-0.21)	0.13 (0.02-0.63)	<0.02(<0.02-0.02)	<0.02(<0.02-0.05)	0.12 (0.07-0.64)
Th	0.01 (0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.03)	<0.01(<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.03)
U	0.03 (0.01-0.30)	0.02 (0.02-0.25)	<0.01(<0.01-0.41)	0.04 (<0.01-0.41)	3.11 (2.67-5.73)
B	<0.1	<0.1 (<0.1-1.8)	2.8 (<0.1-40.5)	7.4 (1.0-132)	683 (50.2-771)
Al	54.0 (13.7-180)	55.0 (2.4-1010)	15.0 (<0.5-700)	10.4 (<0.5-35.8)	81.4 (19.9-285)
Ga	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.04)	<0.01(<0.01-0.03)	<0.01(<0.01-0.03)	0.04 (0.02-0.07)
Ti	1.79 (0.48-8.27)	1.50 (0.94-3.30)	0.74 (0.17-3.95)	0.79 (0.45-3.48)	53.0 (1.46-74.7)
Zr	0.05 (<0.02-0.15)	0.34 (0.05-0.95)	<0.02(<0.02-0.07)	<0.02(<0.02-0.06)	0.16 (<0.02-0.17)
Sn	0.09 (0.04-0.32)	0.15 (0.06-0.28)	<0.01(<0.01-0.36)	<0.01(<0.01-0.52)	<0.01 (<0.01-0.45)
Pb	<0.1 (<0.1-0.6)	<0.1 (<0.1-1.1)	0.4 (<0.1-3.3)	<0.1 (<0.1-4.2)	1.2 (0.1-1.9)
V	0.35 (<0.02-0.76)	0.24 (0.09-1.73)	0.26 (0.12-3.33)	0.87 (0.08-3.37)	2.43 (0.62-7.88)
Nb	0.01 (<0.01-0.02)	0.01 (0.01-0.02)	<0.01(<0.01-0.02)	<0.01(<0.01-0.02)	0.02 (0.01-0.03)
As	0.1 (<0.1-0.3)	0.2 (<0.1-3.9)	0.4 (<0.1-3.4)	0.9 (0.2-2.6)	2.6 (0.5-12.1)
Sb	0.04 (0.01-0.13)	0.07 (0.02-0.16)	0.05 (<0.01-0.17)	0.08 (<0.01-0.19)	0.20 (0.15-0.47)

Таблица 5.4. Продолжение.

Элемент, показатель	Тундра и лесотундра <i>n</i> =45/10	Северная и средняя тайга <i>n</i> =169/13	Смешанные и широколиственные леса <i>n</i> =62/29	Лесостепи и степи <i>n</i> =12/12	Полупустыни и пустыни <i>n</i> =5/5
Bi	0.01 (<0.01-0.03)	0.01 (<0.01-0.13)	<0.01(<0.01-0.02)	<0.01(<0.01-0.02)	0.01 (<0.01-0.03)
Cr	0.2 (<0.1-0.5)	0.2 (<0.1-1.3)	0.3 (<0.1-6.6)	1.4 (0.6-6.8)	1.4 (<0.1-2.8)
Mo	0.14 (0.04-0.32)	0.23 (0.08-0.46)	0.06 (<0.02-0.83)	0.14 (<0.02-0.71)	3.11 (1.04-9.53)
W	0.02 (<0.02-0.05)	0.02 (<0.02-0.09)	<0.02(<0.02-0.04)	<0.02(<0.02-0.06)	<0.02 (<0.02-0.18)
Se	0.3 (0.1-0.7)	0.3 (<0.1-0.5)	<0.1 (<0.1-1.0)	<0.1 (<0.1-1.7)	0.9 (0.6-4.7)
Mn	1.6 (0.2-18.0)	9.1 (0.3-125)	12.3 (0.1-144)	1.3 (<0.1-17.7)	11.5 (1.1-20.9)
Re	<0.01(<0.01-0.08)	0.01 (<0.01-0.35)	<0.01(<0.01-1.67)	<0.01(<0.01-2.06)	0.04 (0.01-0.17)
Br	8.7 (5.8-10.1)	1.7 (<0.5-9.4)	<0.5 (<0.5-9.3)	9.3 (<0.5-111)	218 (26.7-713)
I	3.9 (1.9-25.3)	3.0 (1.7-5.8)	10.9 (2.8-31.9)	71.5 (3.0-277)	55.7 (17.1-140)
Fe	50.0 (4.3-600)	142 (2.8-3300)	96.5 (<2-1100)	<2 (<2-204)	124 (51.0-273)
Co	<0.2(<0.2-0.3)	<0.2(<0.2-0.3)	<0.2(<0.2-0.6)	<0.2(<0.2-0.5)	0.6 (0.3-1.3)
Ni	0.9 (<0.2-5.5)	0.5 (<0.2-4.8)	0.3 (<0.2-15.6)	1.9 (<0.2-19.8)	4.4 (0.2-5.8)

<sup>1</sup>\* – начиная с указанной строки элементы в мг/л

<sup>2</sup>\* – начиная с указанной строки элементы в мкг/л

Высокий промывной режим в зоне типичной тундры на Кольском Севере обуславливает относительно низкие содержания микроэлементов с доминированием типоморфного Al, близость моря обеспечивает наряду с Cl высокие содержания также J и Br. Распределение микроэлементов имеет следующий характер:

<sup>3</sup>\*10-100 мкг/л: Al>Fe>>J>Sr

1-10 мкг/л: Cs>Br>Ba>>Mn>Ni>Ti

0,1-1 мкг/л: Zn>Cu>Rb>Sc>Ce>Se>V>Li>La>Cr>Mo>Sn>Cd

0.05-0.1 мкг/л: As>Zr>Pb>Y>Sb>Co

По мере продвижения к югу в этом регионе влияние морских аэрозолей уменьшается, что находит отражение в снижении содержания интенсивного воздушного мигранта J. Распределение микроэлементов в озерах лесотундры несколько изменяется:

10-100 мкг/л: Fe>Al>>Sr

1-10 мкг/л: Cs>Br>Ba>Ti>J>Mn>Zn

0.1-1 мкг/л: Ni>Cu>Rb>Sc>V>Ce>Se>La>Li>Cr>As>Mo>Nd>Pb>Sn

0.05-0.1 мкг/л: U>Co>Y>Zr>Cd>Sb

---

<sup>3</sup>\* Здесь и далее по разделу если концентрации соседних элементов различаются более чем в 3 раза, то используется знак >>.

В отличие от типичной тундры в лесотундре на микроэлементный состав вод оказывает значительное влияние заболоченность водосборов, на которых формируются воды с высокой цветностью (до  $260^{\circ}\text{Pt-Co}$ ). Развитие процессов оглеения способствует выносу Fe, Mn и Al, концентрации которых в таких озерах соответственно в 9, 7 и 2 раз больше, чем в целом для лесотундры.

Повышение концентраций Ti в регионе происходит вследствие увеличения его миграции в кислых водах, а J и Br связано с миграцией в составе морских аэрозолей. Влияние аэротехногенных выбросов комбината «Печенганикель» приводит к обогащению вод Ni и Cu, а также Co, Cd и Se, которые могут являться спутниками выбросов предприятий медно-никелевой индустрии.

Северная и средняя тайга. При близкой к тундре минерализации, в тайге увеличивается диапазон вариаций химического состава вод, который определяется распространением различных типов горных пород (помимо основных и кислых пород, здесь представлены средние: диориты, гранодиориты, щелочные и нефелиновые сиениты, а также сланцевые и гнейсовые породы) и почв (в северной части: глееподзолистые и подзолы иллювиально-железисто-гумусовые местами болотно-торфяные и торфяно-глеевые, в южной части подзолистые). В тайге преобладают гидрокарбонатные озера (88% озер от исследованных), в основном, кальциевой группы, на долю натриевой – приходится лишь 13% озер. Вследствие удаления от Баренцева моря уменьшается влияние морских аэрозолей, поэтому, доля хлора в ионной композиции в среднем уменьшается, соответственно снижается содержание J и Br.

В большинстве высокоцветных озер ( $\text{Цв} > 100^{\circ}\text{Pt-Co}$ ) естественные процессы оглеения сопровождаются выносом Fe, Al, Ti, Cr, Sc, Y, происходит обогащение вод V и As. Кислая среда озер препятствует миграции Mo. По уровням содержаний микроэлементов в воде таких озер, они располагаются в следующем порядке:

>100 мкг/л:	Fe»Al
10-100 мкг/л:	Sr>Mn>Cs>Ba
1-10 мкг/л:	J>Ti>Zn>Ce>V>Rb>La>Br>Sc
0.1-1 мкг/л:	As>Ni>B>Cu>Li>Nd>Cr>Se>Zr>Sn>Ag>Pr>Bi>Mo>Y>Sb
0.05-0.1 мкг/л:	Cd>Pb>Re>Tl>Au>Gd

В тайге значима доля сульфатных озер (8.5%) с минерализацией вдвое меньше, чем у остальных озер. Повышение содержания сульфатов наряду с низкой цветностью ( $< 20^{\circ}\text{Pt-Co}$ ) и значениями pH (~5.0) указывают на антропогенное закисление вод этих озер, обусловленное региональным и трансграничным переносами техногенных сульфатов. Кислая среда этих озер активизирует миграцию Al, Ni, Cu и Zn, но снижает Mo. Поступающие на водосбор сульфаты

ограничивают миграцию Br и Se. Из кислых пород, к каковым приурочены подобные озера, выщелачиваются Li и Rb. Поэтому в антропогенно-закисленных озерах микроэлементы по уровням содержаний располагаются:

10-100 мкг/л:	Fe>Al>>Sr>Mn
1-10 мкг/л:	Cs>>Ba>Zn>J>Rb
0.1-1 мкг/л:	Ti>Ni>Cu>As>V>Li>Ce>Sn>Zr>La>Se
0.05-0.1 мкг/л:	Cr>Sc>Ag>Mo>Cd

В тайге большинство озер относятся к олиготрофным и мезотрофным (согласно оценки трофического статуса [187] по концентрации общего фосфора в осенний период). Однако около 10% озер являются эвтрофными (содержание общего фосфора (TP) больше 35мкг/л). Для озер эвтрофного типа характерно усиление миграции Sr, Mn, Rb и La, но обеднение вод В и As. По уровням содержания микроэлементы в водах эвтрофных озер располагаются в следующем порядке:

>100 мкг/л:	Fe
10-100 мкг/л:	Sr>Al>Mn
1-10 мкг/л:	Ba>Cs>Zn>Br>J>Rb>La>Ti>Cu
0.1-1 мкг/л:	Li>Sc>Ni>Zr>Ce>Cr>Mo>V>As>Pb>Se>Sn>Sb>B>Nd>Cd
0.05-0.1 мкг/л:	Re>Co>Ag>Y>Pr

Высокая внутрizonальная вариабельность микроэлементного состава вод тайги связана с различными сочетаниями природных факторов и антропогенной нагрузки в региональном масштабе, формирующими озера различных типов: с высокими содержаниями гумусовых кислот; техногенно-закисленных, а также олиго-, мезо- и эвтрофных. Распространение щелочных и нефелиновых сиенитов в таежном регионе приводит к повышению концентраций щелочных металлов, Sc, Y, лантаноидов, а также Zr в водах приуроченных к ним озер. Высокая вариабельность концентраций Fe и Al связана, с различной степенью заболоченности водосборов, которая характерна для данного региона в наибольшей степени.

Смешанные и широколиственные леса. В ионной композиции вод озер этого региона происходят существенные изменения вследствие смены слагающих водосборы пород: от магматических и метаморфических пород щитов и кристаллических массивов к осадочным породам платформенных чехлов. Озера здесь по минерализации - от ультрапресных до маломинерализованных (таблица 5.4). По сравнению с озерами тайги в ионном составе увеличивается доля  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , возрастает щелочность вод. На этом фоне уменьшаются относительные содержания  $Na^+$ ,  $K^+$ , Cl<sup>-</sup> и особенно  $SO_4^{2-}$ . По химическому составу вод озера относятся к гидрокарбонатно-кальциевым, группа натриевых озер отсутствует.



Для высокоцветных озер лесных и заболоченных водосборов характерны высокие концентрации Fe и Al, в отличие от тайги миграция Ti, Cr, Sc не выражена (возможно из-за снижения доли фульвокислот в составе гумуса), поэтому распределение микроэлементов видоизменяется:

>100 мкг/л:	Fe
10-100 мкг/л:	Al»Sr»Mn
1-10 мкг/л:	J>Ba>B>Rb>Zn>Li
0.1-1 мкг/л:	Pb>Cu>Sc>Ti>As>Se>Ni>Cr»V
0.05-0.1 мкг/л:	Co>Mo

В смешанных и широколиственных лесах выявлены антропогенно-закисленные озера (около 5%) с очень низкой минерализацией вод и доминированием сульфатов в ионной композиции. Формирование этого типа озер происходит при сочетании двух основных факторов: развития песчанистых подстилающих пород на водосборах, на которых формируются воды с крайне низкой насыщенностью основаниями ( $\chi \sim 23$  мкСм/см), и повышенным уровнем выпадения техногенных сульфатов, которое приводит к их доминирующему положению в анионном составе. Сульфатное выщелачивание, кислая и слабокислая среда вод этих озер (pH 4.7-6.5) способствует активизации миграции Fe, Al, Zn, Ni, Cr и Sc. Отметим, что низкие значения pH сульфатных и высокоцветных озер как и в озерах более высоких широт снижают миграцию Mo и Sb, также в таких озерах отсутствует Br и Se. Распределение элементов в антропогенно-закисненных озерах этого региона имеет следующий характер:

>100 мкг/л:	Fe
10-100 мкг/л:	Al»Sr>J>Zn
1-10 мкг/л:	Ba>Mn>Cr>B>Ni>Sc>Rb>Ti
0.1-1 мкг/л:	V>Li>Ce>As>La>Cu>Co
0.05-0.1 мкг/л:	Be>Pr

В этих зонах возрастает также количество эвтрофных озер и появляются гипертрофные. Несмотря на то, что обследованные озера находились вне зоны прямого антропогенного воздействия, общерегиональная биогенная нагрузка в сочетании с зональным повышением температур воды приводит к ускорению процессов эвтрофирования водоемов, в особенности малых озер. Развитие трофности озер сопряжено с выносом в поверхностные воды Mn, Fe и Sr вследствие увеличения гумификации водосборов. Для озер, соответствующих эвтрофному состоянию (TP>35 мкг/л, средней цветностью вод 60°Pt-Co) в этих зонах распределение элементов следующее:

>100 мкг/л:	Fe
10-100 мкг/л:	Sr»Mn>Al>J>Ba
1-10 мкг/л:	B»Ti>Zn>Br
0.1-1 мкг/л:	Li>Rb>Cu>As>Sc>Ni>Se>Mo>Cr>V>Pb
0.05-0.1 мкг/л:	Co>Mo

В наиболее высокопродуктивных озерах гипертрофного типа (TP>100 мкг/л), цветность вод которых в среднем 80°Pt-Co) происходит повышение концентраций элементов антропогенной природы - As, Pb, Cu, и Co, несмотря на то, что последние три элемента малоподвижны в нейтральных и слабощелочных средах:

>100 мкг/л:	Fe>Al
10-100 мкг/л:	Sr>Mn»J
1-10 мкг/л:	Ba>Zn>B>Br>Li>Rb>As>Pb>Ti>Cu
0.1-1 мкг/л:	Sc>Se>Cr>Ni>Co>V>Mo>Sb
0.05-0.1 мкг/л:	Cd

Увеличение концентраций Mn в водах лесного региона происходит вследствие гумификации водосборов озер. Увеличение биомассы растительности на водосборах и в водоемах способствует утилизации Br.

Лесостепи и степи. Главная климатическая черта зон – превышение испарения над осадками, поэтому в формировании химического состава вод начинают играть роль испарительная концентрация элементов в озерах и осаждение труднорастворимых солей кальция. Отложения – пермские, палеогеновые и неогеновые различных типов. Распространены выщелоченные и оподзоленные, типичные и южные черноземы. По концентрации солей воды озер отличаются высокой вариабельностью. В этих зонах при значительном снижении атмосферного питания на минерализацию вод значительное влияние оказывают грунтовые воды. Поэтому на возвышенностях, при сравнительно глубоком залегании грунтовых вод, воды озер по концентрации солей маломинерализованные, а на низменности – средней и повышенной минерализации.

При близком залегании грунтовые воды в этих зонах способствуют засолению ландшафтов и выносу в озера легкорастворимых солей. По сравнению со смешанными и широколиственными лесами в ионной композиции вод озер снижается доля Ca<sup>2+</sup> и гидрокарбонатов, возрастает доля более подвижных водных мигрантов Na<sup>+</sup> и Cl.

Гидрокарбонатно-кальциевые озера составляют 44 %, они мало и среднеминерализованные. Сочетание частичного задержания Ca на отдельных водосборах вследствие кальциевого засоления и/или интенсивных биологических процессов в самих озерах приводит к формированию: содовых озер (28 %) и гидрокарбонатно-магнеевых озер (11 %).

Сульфатные озера, составляющие 17% от исследованных в этих зонах, в отличие от таковых более высоких широт, имеют повышенную минерализацию и нейтральную и слабощелочную реакцию среды (pH~7.7). В формирование химического состава их вод существенный вклад вносят не столько атмосферное выпадение сульфатов, сколько выветривание неогеновых и пермских отложений, содержащих много солей и особенно гипса. Выветривание и растворение пород, в том числе гипса, способствует повышению концентрации как Ca (~85, в отдельных случаях до 116 мг/л), так и Sr, Ba. Содержание микроэлементов в водах этих озер имеет следующее распределение:

>100 мкг/л:	J>Sr
10-100 мкг/л:	Br>Ba>Al>B>Zn>Ni
1-10 мкг/л:	Mn>>Cu>Ti>Pb>V>As>Cr
0.1-1 мкг/л:	Se>Li>Rb>Sc>Re>Co>U>Cd>Mo>Ce>Sn>Sb>La
0.05-0.1 мкг/л:	Te

Как и в других регионах, здесь также можно встретить озера с высокой цветностью вод, содержащих в больших количествах гумусовые вещества. В единичном высокоцветном озере (pH 6.8) повышаются концентрации многих микроэлементов (в частности, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd и др.), поэтому характер их распределения следующий:

>100 мкг/л:	Fe
10-100 мкг/л:	J>>Sr>Al>Zn>Ba
1-10 мкг/л:	B>Ni>Li>Cu>Pb>Rb>Cr>Ti>Cd>Sc
0.1-1 мкг/л:	Mn>Sn>As>V>Mo
0.05-0.1 мкг/л:	Re>Ce>Zr>Nd

В эвтрофных озерах зон слабощелочная среда активизирует миграционную способность анионогенных элементов - V, As, но снижает катионогенных - Al, Zn, Ni. Такие элементы как Fe и Pb в воде озер не обнаруживаются. Повышаются концентрации активных мигрантов Sr и Li, а также в результате интенсивного биогеохимического круговорота - B, J, Br и Rb. Микроэлементный ряд в водах этих озер имеет следующее распределение:

>100 мкг/л:	Sr
10-100 мкг/л:	J>B>Br>Ba

1-10 мкг/л:	Li>Rb>Cr>Mn>Zn>Ni>Cu>Sc>V>As>Ti
0.1-1 мкг/л:	Al>Se>Mo
0.05-0.1 мкг/л:	Cd>Sb>U>Te

В гипертрофных озерах щелочная среда приводит к уменьшению концентраций ряда микроэлементов. В водах, помимо Fe и Pb, отсутствуют также Al, Ni, Cd и подавляющее большинство редких элементов. При этом повышаются концентрации B, J, Br, Rb, Sr, Li, V, As:

>100 мкг/л:	B
10-100 мкг/л:	Sr>J>Br>Li
1-10 мкг/л:	Ba>Sc>Re>V>Rb>Mn>Zn>As>Cu
0.1-1 мкг/л:	Ti

В целом лесостепям и степям присущи следующие черты: рост концентраций B, J, Br как в результате интенсивных биогеохимических процессов, так и распространения соленосных пород. Щелочная среда многих озер ограничивает миграцию Fe, Al; тогда как высокие концентрации Cd, Cr, Sc и Re, очевидно, связаны с антропогенными факторами их поступления в водные объекты.

Полупустыни и пустыни. Геологическое строение региона представлено в основном песчанистыми неогеновыми отложениями, почвы – каштановыми солонцеватыми и бурыми пустынно-степными солонцеватыми. Воды озер этого региона высокоминерализованные хлоридно-натриевые и сульфатно-натриевые. На формирование химического состава вод помимо процессов интенсивного засоления оказывают влияние поступление солей с пылью, характерное для Прикаспийской низменности, и непосредственно морских аэрозолей Каспийского моря. Поэтому в ионной композиции доминируют  $\text{Na}^+$ , Cl и  $\text{SO}_4^{2-}$ . В работе [68] показано, что величина минерализации водных растворов, реагирующих с породами, зависит от величины извлекаемого Cl и для соленосных пород минерализация на 1-2 порядка больше, чем для промытых осадочных несоленосных и тем более для кристаллических пород. По определениям Н.Ф. Глазовского [18] в аридных областях происходит прогрессивное соленакопление и современная интенсивность соленакопления, обусловленная региональной миграцией солей, является, по-видимому, одной из наиболее высоких в геологической истории аридной территории страны.

Рост концентраций большинства микроэлементов в озерах полупустынь и пустынь (таблица 5.4) по сравнению с озерами лесостепей и степей связан, во-первых – с большим распространением соленосных пород и высокой растворимостью соединений хлора; во-вторых – с более интенсивной испарительной концентрацией элементов. Поэтому в водах озер этого региона повышаются концентрации B, Br, Sr, Ba, Li, Ti, Zn, Cu, Co, As, Mo, V, Se, U.

### 5.3. Особенности водной миграции элементов

Важным аспектом рассмотрения элементного состава вод является оценка их обогащения или рассеивания в водах суши по отношению к содержанию в горных породах. Для этих целей были рассчитаны средние процентные содержания элементов, находящихся в ионной или взвешенной минеральной и органической формах в минеральном остатке вод озер. В таблице 5.5 представлены полученные значения в целом для озер Восточно-европейской равнины и групп озер в различных природных зонах в зависимости от типа горных пород, слагающих их водосборы. Районы преимущественного распространения типов пород на водосборах исследованных озер определялись по петроплотностной и структурно-формационной картам. Анализ процессов обогащения и рассеивания в поверхностных водах суши проведен на основе сопоставления относительных концентраций элементов в сухом остатке вод озер с содержаниями таковых в различных типах пород, которые определены для земной коры и магматических горных пород А.П. Виноградовым [12]; для осадочных пород К.К. Turekian, К.Н. Wedepohl [186].

По сравнению с горными породами в водные системы активно мигрируют элементы, которые являются основными элементами минерализации (макрокомпоненты) – Ca, Mg, Na, Cl, S. Насыщение вод  $C_{орг}$  происходит вследствие биогенной миграции,  $C_{неорг}$  вследствие выветривания карбонатов и растворения  $CO_2$  в воде из воздуха. По сравнению с Земной корой воды обогащены азотом как следствие его биогенной миграции. В наибольшей степени обогащение вод биогенными элементами происходит в тайге, смешанных и широколиственных лесах, где они активно участвуют в биогеохимических циклах. Относительно низкие содержания биогенных элементов наблюдаются в тундре вследствие низкого уровня энерго- и массообмена в высоких широтах, а также в лесостепях и степях, полупустынях и пустынях в результате быстрой их утилизации в биопродукционных процессах.

Основные породы содержат максимальные количества не только Ca и Mg, но и многих элементов, таких как Fe, Mn, Al, Co, Zn, Cu, V, Ti и Cr. Воды озер, сформированных на этих отложениях, имеют нейтральную реакцию среды ( $pH \sim 6.8$ ), которая препятствует их обогащению. В этих условиях активно мигрируют щелочные и щелочноземельные металлы, а также большинство анионогенных элементов.

Кислые породы содержат повышенные количества щелочных металлов, Ba, Y, лантаноидов и актиноидов. Однако воды озер, расположенных в районе распространения кислых пород, этими элементами не обогащаются (за исключением Rb и Cs). На кислых породах могут быть различные условия для выщелачивания элементов. Для большинства озер

Таблица 5.5. Элементный состав, %, вод озер, расположенных в районах распространения различных типов пород (жирным шрифтом выделены значения, превышающие таковые в литосфере или в соответствующих типах пород, прочерк – отсутствие данных).

Элемент	Озера Восточно-Европейской равнины	Тундра и лесотундра, северная и средняя тайга				Смешанные и широколиственные леса			Лесостепи и степи			Полупустыни и пустыни
		основные (базальты, габбро и др.)	средние (диориты, сиениты)	кислые (граниты, гранодиориты)	гнейсово-сланцевые породы	глинистые	карбонатные	песчаные	глинистые	карбонатные	песчаные	песчаные
C <sub>орг</sub> 10 <sup>0</sup>	10.8	28.2	37.7	47.9	36.5	18.4	15.8	33.0	6.2	3.6	14.6	0.3
C <sub>неорг</sub> 10 <sup>0</sup>	<b>9.3</b>	<b>9.8</b>	<b>10.4</b>	<b>5.4</b>	<b>9.3</b>	<b>25.2</b>	<b>24.5</b>	<b>9.5</b>	<b>24.8</b>	<b>12.4</b>	<b>17.5</b>	<b>2.1</b>
S 10 <sup>0</sup>	<b>10.0</b>	<b>4.5</b>	<b>3.5</b>	<b>2.9</b>	<b>5.6</b>	<b>3.2</b>	<b>3.7</b>	<b>10.6</b>	<b>2.6</b>	<b>12.7</b>	<b>5.3</b>	<b>14.0</b>
Cl 10 <sup>0</sup>	<b>24.4</b>	<b>14.9</b>	<b>7.6</b>	<b>11.2</b>	<b>8.1</b>	<b>5.0</b>	<b>6.5</b>	<b>6.0</b>	<b>11.9</b>	<b>19.0</b>	<b>11.2</b>	<b>39.5</b>
Ca 10 <sup>0</sup>	<b>15.5</b>	<b>10.7</b>	<b>10.6</b>	<b>7.3</b>	<b>11.7</b>	<b>35.6</b>	<b>34.4</b>	<b>22.3</b>	<b>6.8</b>	22.5	<b>19.4</b>	<b>10.7</b>
Mg 10 <sup>0</sup>	<b>5.9</b>	<b>4.8</b>	<b>4.7</b>	<b>3.2</b>	<b>4.8</b>	<b>6.4</b>	<b>7.1</b>	<b>5.9</b>	<b>12.2</b>	<b>7.3</b>	<b>6.5</b>	<b>5.3</b>
Na 10 <sup>0</sup>	<b>19.7</b>	<b>14.1</b>	<b>10.5</b>	<b>10.0</b>	<b>9.8</b>	<b>3.3</b>	<b>4.7</b>	<b>6.1</b>	<b>27.4</b>	<b>19.7</b>	<b>10.1</b>	<b>27.3</b>
K 10 <sup>0</sup>	1.6	<b>2.6</b>	<b>2.9</b>	2.2	3.2	2.0	<b>1.7</b>	<b>2.2</b>	2.3	<b>2.1</b>	<b>14.1</b>	0.7
Si 10 <sup>0</sup>	2.03	8.96	9.78	7.39	9.26	2.08	0.63	2.75	2.46	0.37	0.71	0.04
N 10 <sup>0</sup>	<b>0.13</b>	<b>0.21</b>	<b>0.26</b>	<b>0.37</b>	<b>0.30</b>	<b>0.28</b>	<b>0.56</b>	<b>0.94</b>	<b>0.15</b>	<b>0.12</b>	<b>0.41</b>	0.01
P 10 <sup>0</sup>	<b>0.009</b>	<b>0.009</b>	<b>0.020</b>	<b>0.028</b>	0.024	0.026	0.011	<b>0.050</b>	0.007	0.008	0.012	0.0003
Li 10 <sup>-3</sup>	<b>5.47</b>	<b>2.10</b>	<b>4.04</b>	1.71	-	1.61	<b>0.83</b>	<b>2.05</b>	3.09	<b>0.73</b>	<b>6.04</b>	<b>2.33</b>
Rb 10 <sup>-2</sup>	<b>1.92</b>	<b>6.00</b>	<b>7.53</b>	<b>7.04</b>	-	<b>3.47</b>	<b>1.82</b>	<b>6.00</b>	0.43	<b>0.77</b>	<b>5.54</b>	0.05
Cs 10 <sup>-4</sup>	<b>34.8</b>	<b>396</b>	<b>51.6</b>	<b>523</b>	-	0.08	0.13	<b>0.57</b>	0.02	0.05	0	0.004
Cu 10 <sup>-3</sup>	1.15	3.50	3.01	<b>3.42</b>	3.44	1.37	<b>3.43</b>	<b>1.72</b>	0.69	<b>0.72</b>	0.35	0.25
Ag 10 <sup>-6</sup>	<b>36.6</b>	<b>200</b>	0	<b>484</b>	-	<b>26.2</b>	<b>17.3</b>	<b>78.3</b>	0	3.2	0	2.2
Be 10 <sup>-4</sup>	0.19	0.28	0.45	0.42	-	0.08	0.44	<b>1.39</b>	0.03	0.05	0.09	0.01
Sr 10 <sup>-2</sup>	<b>7.7</b>	<b>12.4</b>	<b>18.8</b>	<b>7.1</b>	<b>12.5</b>	<b>12.9</b>	3.7	<b>8.8</b>	<b>4.9</b>	4.3	<b>9.1</b>	<b>7.9</b>
Ba 10 <sup>-2</sup>	1.8	<b>4.2</b>	2.7	3.0	-	2.0	<b>2.0</b>	<b>3.9</b>	0.5	<b>1.4</b>	<b>2.3</b>	0.2
Zn 10 <sup>-3</sup>	2.64	4.33	5.51	<b>12.0</b>	4.21	3.21	<b>10.1</b>	<b>29.2</b>	0.93	<b>3.15</b>	<b>5.89</b>	0.56
Cd 10 <sup>-6</sup>	<b>75.3</b>	<b>232</b>	<b>197</b>	<b>344</b>	<b>197</b>	<b>146</b>	<b>89.5</b>	<b>62.1</b>	0	<b>130</b>	<b>76.4</b>	1.7
Sc 10 <sup>-3</sup>	0.89	<b>3.66</b>	<b>6.89</b>	<b>2.13</b>	-	<b>0.94</b>	<b>0.69</b>	<b>3.90</b>	<b>1.18</b>	<b>0.25</b>	<b>0.50</b>	0.03
Y 10 <sup>-3</sup>	0.05	0.36	0.52	0.31	-	0.02	0.05	0.02	0	0.008	0.01	0.005
La 10 <sup>-3</sup>	0.36	<b>2.77</b>	9.79	2.22	-	0.03	0.12	0.51	0	0.03	0.02	0.02
Ce 10 <sup>-3</sup>	0.30	<b>1.85</b>	1.94	2.91	-	0.03	0.20	0.69	0	0.04	0.03	0.03
Pr 10 <sup>-4</sup>	0.36	<b>2.21</b>	2.95	2.91	-	0.03	0.19	1.12	0	0.05	0	0.04

Таблица 5.5. Продолжение.

Элемент	Озера Восточно- Европейс- кой равнины	Тундра и лесотундра, северная и средняя тайга				Смешанные и широколиственные леса			Лесостепи и степи			Полупустыни и пустыни
		основные (базальты, габбро и др.)	средние (диориты, сиениты)	кислые (граниты, гранодиориты)	гнейсово- сланцевые породы	глинистые	карбонат- ные	песчаные	глинистые	карбонат- ные	песчаные	песчаные
Nd 10 <sup>-3</sup>	0.098	0.636	0.907	0.824	-	0.022	0.066	0.050	0	0.005	0	0.011
Gd 10 <sup>-4</sup>	0.18	1.60	3.17	1.28	-	0	0	0.15	0	0.02	0	0.01
Th 10 <sup>-3</sup>	0.013	0.066	0.039	0.058	-	0.001	0.025	0.038	0.003	0.003	0	0.006
U 10 <sup>-4</sup>	<b>3.72</b>	<b>3.03</b>	<b>1.36</b>	1.11	-	1.28	0.64	0	0.11	0.44	<b>0.46</b>	<b>1.76</b>
B 10 <sup>-3</sup>	<b>48.5</b>	<b>1.58</b>	<b>1.56</b>	0.42	-	<b>7.63</b>	<b>6.89</b>	<b>13.17</b>	<b>34.34</b>	<b>6.38</b>	<b>5.70</b>	<b>22.46</b>
Al 10 <sup>0</sup>	0.082	0.238	0.546	0.354	0.334	0.081	0.109	0.153	0	0.018	0.008	0.005
Ga 10 <sup>-3</sup>	0.012	0.050	0.068	0.054	-	0.010	0.008	0.005	0	0.003	0	0.002
Ti 10 <sup>0</sup>	0.005	0.010	0.005	0.012	-	0.002	0.002	0.004	0.0004	0.0007	0.0007	0.0019
Zr 10 <sup>-2</sup>	0.012	0.106	0.240	0.105	-	0.002	0.003	0.001	0	0.0006	0	0.0005
Sn 10 <sup>-4</sup>	0.97	<b>6.07</b>	<b>3.63</b>	<b>6.90</b>	-	0.82	<b>0.36</b>	0	0	<b>0.54</b>	0	0.07
Pb 10 <sup>-4</sup>	0.19	0.24	0	0.36	0.03	0.49	0.44	<b>3.29</b>	0	0.49	0	0.06
V 10 <sup>-4</sup>	0.88	1.88	0.50	2.27	-	0.47	0.77	1.62	0.79	0.39	0.57	0.16
Nb 10 <sup>-3</sup>	0.011	0.097	0.126	0.046	-	0.012	0.004	0.004	0	0.001	0	0.001
As 10 <sup>-4</sup>	<b>7.68</b>	<b>11.5</b>	<b>25.7</b>	<b>16.1</b>	<b>22.0</b>	<b>10.9</b>	<b>5.92</b>	<b>10.5</b>	<b>5.76</b>	<b>4.60</b>	<b>8.54</b>	<b>2.12</b>
Sb 10 <sup>-5</sup>	<b>9.65</b>	<b>32.5</b>	<b>36.3</b>	<b>25.4</b>	-	10.2	<b>8.15</b>	<b>19.5</b>	1.09	<b>4.37</b>	<b>10.4</b>	<b>1.28</b>
Bi 10 <sup>-6</sup>	<b>8.3</b>	<b>47.1</b>	0	<b>146</b>	-	3.8	0	0	0	1.2	0	0.6
Cr 10 <sup>-3</sup>	0.53	0.85	1.41	0.95	0.92	0.49	<b>2.15</b>	<b>8.05</b>	1.96	0.69	1.10	0.06
Mo 10 <sup>-4</sup>	<b>5.45</b>	<b>9.46</b>	<b>15.41</b>	<b>7.75</b>	-	<b>3.07</b>	<b>1.61</b>	<b>54.6</b>	0	<b>90.1</b>	<b>4.51</b>	<b>2.04</b>
W 10 <sup>-4</sup>	0.17	1.18	0	1.27	-	0.06	0.04	0	0	0.06	0	0.03
Se 10 <sup>-6</sup>	<b>393</b>	<b>1397</b>	<b>861</b>	<b>1284</b>	-	<b>422</b>	<b>102</b>	<b>621</b>	<b>156</b>	<b>130</b>	<b>342</b>	<b>77</b>
Mn 10 <sup>0</sup>	0.017	0.028	0.060	<b>0.076</b>	0.058	0.046	0.021	0.030	0.001	0.002	0.002	0.001
Re 10 <sup>-8</sup>	<b>14177</b>	<b>1536</b>	<b>226</b>	<b>1332</b>	-	<b>7862</b>	<b>40763</b>	<b>3660</b>	<b>30690</b>	<b>4064</b>	<b>1880</b>	<b>328</b>
Br 10 <sup>-4</sup>	<b>313</b>	<b>336</b>	<b>231</b>	<b>131</b>	-	<b>25</b>	<b>12</b>	0	<b>150</b>	<b>103</b>	<b>80</b>	<b>132</b>
I 10 <sup>-5</sup>	<b>2902</b>	<b>3489</b>	<b>1473</b>	<b>1438</b>	-	<b>1397</b>	<b>1605</b>	<b>4512</b>	<b>1957</b>	<b>9801</b>	<b>7224</b>	<b>338</b>
Fe 10 <sup>0</sup>	0.25	0.54	1.22	1.38	1.02	0.33	0.15	0.43	0	0.02	0	0.01
Co 10 <sup>-3</sup>	0.07	0.25	0.06	0.18	0.03	0.09	<b>0.23</b>	<b>0.49</b>	0.02	<b>0.06</b>	0.04	0.03
Ni 10 <sup>-3</sup>	1.29	<b>4.96</b>	<b>2.89</b>	<b>2.72</b>	<b>3.66</b>	<b>13.3</b>	<b>2.92</b>	0	2.72	1.20	<b>6.23</b>	<b>5.40</b>

характерна слабокислая среда ( $pH \sim 6.3$ ), многие водосборы заболочены. В таких озерах слабокислая среда вод способствует насыщению вод Zn, Cu, Ni, Ag и Cd. Выносимые с водосбора гумусовые кислоты вовлекают в транспортные потоки Sb, Sn и Sc (коэффициенты корреляции концентраций этих элементов от цветность вод -  $r \sim 0.70$ ,  $p < 0.005$ ), что приводит к обогащению ими вод цветных озер. В условиях эвтрофирования водоемов усиливается биогеохимический круговорот Mn, что подтверждается коэффициентом его корреляции с содержаниями общего фосфора ( $r = 0.70$ ,  $p < 0.001$ ), а также Rb ( $r = 0.95$ ,  $p < 0.005$ ) и Cs ( $r = 0.70$ ,  $p < 0.005$ ).

В осадочных породах глинистые отложения концентрируют большинство элементов. Однако следует учитывать, что глинистые породы являются не только источником элементов, но и сорбционным барьером на пути их водной миграции. Поэтому для озер, водосборы которых сложены преимущественно этими породами, обогащение вод большей частью элементов не наблюдается. Исключение составляют J, Br, B, As, Mo, Se, Re, а также Ag, Cd (в смешанных и широколиственных лесах).

Карбонатные породы подвержены быстрому выщелачиванию, насыщены преимущественно Ca, Sr, Br, Mn и V. Воды озер, сформированных на этих породах, помимо указанных элементов, насыщены также Li, Ba, Zn, Cu, Co, Sn.

Песчаные породы менее насыщены элементами. В смешанных и широколиственных лесах песчанистые породы определяют антропогенное закисление вод ( $pH \leq 6.0$ ), которое приводит к обогащению вод Zn, Co, Cr, Sc, Cd, что подтверждается их достоверной корреляцией с pH ( $r > 0.75$ ,  $p < 0.05$ ). В лесостепях и степях, полупустынях и пустынях, несмотря на высокие абсолютные концентрации многих элементов (таблица 5.4), относительные концентрации большей их части не высоки.

Распространение тех или иных пород определяет условия миграции элементов на водосборах и в самих озерах. Например, от дренируемости территории зависит ее степень заболоченности, от твердости пород и степени их насыщенности сильными основаниями зависит кислотность вод и т.д. Поэтому, обогащение вод озер в процессе выщелачивания горных пород не происходит пропорционально содержанию элементов в них, что подтверждается сопоставлением процентных содержаний элементов в породах и водах озер. Выщелачивание элементов зависит от комплекса условий, при которых протекает этот процесс: для одних элементов эти условия будут благоприятными, для других - нет.

Значимую роль в обогащении или рассеивании микроэлементов в водах суши играет антропогенная деятельность, которая может оказывать влияние не только на непосредственное их поступление (как водным, так и воздушным путями), но и на условия миграции, как через



воздействие на реакцию сред и ионный баланс, так и через преобразование ландшафтов водосборов (распашка, вырубка лесов и т.д.).

В целом для вод озер Восточно-Европейской равнины (в независимости от типа подстилающих пород, условий выщелачивания и миграции, зональной специфики) наблюдается значительное обогащение вод озер по всей территории такими элементами, как Re, J, Br, B, Se, As, Mo, Sb, Cd, Ag, Sc, Ni. Многие из этих элементов вовлечены человеческой деятельностью в геохимический круговорот, что находит отражение в их концентрировании в поверхностных водах суши в глобальном масштабе.

А.И. Перельманом [60] предложена оценка водной миграции химических элементов по коэффициенту, который определяется как отношение содержания элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в горных породах или почвах (или к кларку литосферы). Этот коэффициент отражает интенсивность водной миграции, определяемую свойствами самого элемента, а также степень их концентрации или рассеяния в поверхностных водах суши. Он был определен А.И. Перельманом [60] для океанических вод и подземных вод зоны гипергенеза. В сопоставлении в таблице 5.6 представлены рассчитанные значения коэффициентов миграции химических элементов как для озер выделенных регионов (природных зон), так и для всей Европейской части России. Расчет коэффициентов водной миграции элементов в целом для вод Восточно-европейской равнины осуществлялся по отношению к их кларкам литосферы, тогда как для вод выделенных регионов – к кларкам тех пород, к которым приурочены озера, что позволило получить более точные региональные характеристики.

Значения коэффициента водной миграции зависят от: степени распространенности элемента в литосфере (породах), его участия в биогеохимических процессах на водосборе и в водоеме, антропогенного поступления. Следует отметить и высокую меж- и внутризональную дифференциацию природных условий формирования вод, а также уровня антропогенной нагрузки, которая определяет и различия коэффициентов миграции элементов для выделенных регионов (природных зон) и вод Европейской части России в целом.

Наиболее распространены в земной коре такие элементы как Fe, Al, Mn и Ti, но они не накапливаются в конечных водоемах стока и в миграционном отношении наиболее инертны. Однако подвижность Fe несколько возрастает в тундре, тайге, смешанных и широколиственных лесах вследствие распространения там наибольших площадей заболоченных территорий, а Mn – в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях за счет усиления его биогенной миграции (таблица 5.6). Далее по распространенности в горных породах следуют Ba, Sr, Rb и Zr, первые три из которых являются активными водными мигрантами. Среди редких элементов вариации их коэффициентов миграции также значительны. Миграционные свойства Br и J увеличиваются за счет их воздушной миграции. Подобно Fe в тундре и тайге возрастает

Таблица 5.6. Интенсивность водной миграции (концентрации и рассеяния) элементов в поверхностных водах суши (озера), в подземных и океанских водах (жирным шрифтом выделены редкие элементы, высокий коэффициент концентрации которых в поверхностных водах суши обусловлен преимущественно антропогенными нагрузками в глобальном масштабе, прочерк – отсутствие элементов с данным коэффициентом миграции).

Интенсивность водной миграции	Коэффициент водной миграции	Воды суши (озера)				Подземные воды зоны гипергенеза	Океанские воды
		Тундра и лесотундра, северная и средняя тайга	Смешанные и широколиственные леса	Лесостепи и степи, полупустыни и пустыни	ЕТР		
Очень сильная	> 100	C, Cl, <b>U</b> , J, <b>Se</b> , <b>Cs</b> , <b>Re</b>	<b>Re</b> , Cl, C, J	Cl, <b>Re</b> , J, Na, S, <b>Mo</b> ,	<b>Re</b> , Cl, C, J, S, Br	S, Cl, B, Br, J	Cl, Br, S,
Сильная	1 - 100	Br, <b>Bi</b> , N, S, <b>Ag</b> , <b>Cd</b> , Ni, Na, Rb, <b>Mo</b> , <b>Sb</b> , <b>As</b> , Sc, Ca, Mg, Sn, Sr, V, Ce, B, K, Li	S, <b>Mo</b> , <b>Se</b> , Na, Rb, <b>Ag</b> , Sc, Ca, Ba, <b>Cd</b> , <b>Sb</b> , <b>As</b> , Sr, Co, N, Mn, B, Mg, Br, Zn, Cu, K, Ni, <b>Bi</b> , Li	Br, C, <b>Se</b> , <b>Cd</b> , Sr, Rb, Ni, B, Ba, K, Mg, <b>As</b> , <b>Sb</b> , Co, Sc, Ca, N, Li, U, Zn, Cu, Mn	<b>Se</b> , N, <b>Cd</b> , B, <b>Cs</b> ?, <b>Bi</b> , Na, <b>Ag</b> , <b>Mo</b> , <b>As</b> , Ca, Mg, Sr, <b>Sb</b> , Li, U, Rb	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, Mo, Se, Au	Na, Mg, J, B
Средняя	0.05 - 1	W, Ba, La, Zn, Cu, Mn, Be, Pr, Si, Fe, Gd, Nd, P, Cr, Y, Th, Pb, Co, Zr,	Be, Pb, Cr, P, V, Sn, Cs, Si, U, Fe, La, Th, Pr, Ce, Nb, Nd	<b>Bi</b> , Sn, <b>Ag</b> , Cr, Pb, V, P, Si, Be, W	Sc, K, Sn, Zn, Ba, Cu, Ni, Mn, W, La, P, Si, Cr, Fe	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra	Co, K, Sr, Li, Ag, Mo
Слабая	0.001 – 0.05	Nb, Al, Ga, Ti	W, Ti, Gd, Al, Y, Ga, Zr	Cs, La, Fe, Pr, Nb, Th, Ce, Ti, Nd, Ga, Gd, Al, Y, Zr	Be, Ce, Pr, Co, Y, Nd, Gd, Pb, Ti, Al, Th, V, Zr, Ga, Nb	Al, Fe, Cr, V, Ti, Zr, Th и др.	As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi
Очень слабая	< 0.001	-	-	-	-	-	Ba, Tl, Mn, Fe, Sc, Cr, Ti, Co, Ga, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pb, Th, Al, Si, Be

миграция Sn, а подобно Mn в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях усиливается биогенная миграция B, Zn, Cu. На увеличение коэффициента миграции Zn и Cu в поверхностных водах оказывает влияние и значительное их вовлечение в техногенные потоки, особенно в южных регионах. Антропогенно обусловлена и концентрация в водах Ni. Высокая технофильность Pb, Cr в меньшей степени влияет на их миграцию и концентрацию в поверхностных водах, исключая южные регионы. Li и Sc в миграционном отношении достаточно активны, несмотря на слабое вовлечение данных элементов в хозяйственную деятельность. Такие элементы, как Be, Ga, Nb, Y и редкоземельные, в поверхностных водах рассеиваются. Следует отметить более высокий коэффициент миграции Zr, Y и группы редкоземельных элементов в тундре и тайге, который объясняется их большей концентрацией в магматических породах по сравнению с осадочными.

В таблице 5.6 выделены (жирный шрифт) редкие элементы Mo, As, U, Bi, Sb, Cd, Ag, Se, Re, высокий коэффициент концентрации которых в поверхностных водах суши обусловлен, преимущественно, антропогенными нагрузками в глобальном масштабе.

#### **5.4. Формы нахождения элементов и их биологическая активность**

Наиболее важной особенностью, отличающей металлы от других загрязнителей, является то, что после попадания в окружающую среду, их потенциальная токсичность и биодоступность в большой степени определяется физико-химической формой нахождения элемента [22, 34, 103, 104]. Металлы в природных водах находятся как свободные ионы, простые комплексы с неорганическими лигандами, хелаты с органическими лигандами, так и сорбированные на поверхности минеральных и органических частиц. Форма нахождения металла зависит от условий водной среды, в которую поступают те или иные металлы, а именно: pH, концентрации различных лигандов, размеров и количества взвешенных веществ. Предсказуемость биологической активности (биоаккумуляции и токсичности), в какой-то степени, основывается на знаниях об условиях раствора и химических свойств ионов металлов. Под биоактивностью металлов мы понимаем их способность к проникновению, накоплению и токсическому действию на живые организмы. Например, направление комплексообразования среди металлов показывает, что биопоглощение и токсичность по своему существу химические процессы: ионы металлов реагируют с функциональными группами (сульфогидрилами, аминами, карбоксилами, гидроксидами и оксидами) на поверхности клеток, мембранах, ферментах и др.

Биоактивность металлов зависит от ряда условий, которые могут быть сгруппированы в четыре основные категории:

(1) природа иона самого металла и его способность к комплексообразованию; (2) условия раствора, которые влияют на форму существования данного металла;

(3) степень опасности для окружающей среды (токсичность, биоаккумуляция, различные типы хронических эффектов и т.д.)

(4) природа водного организма-реципиента и его уязвимость.

В данной работе мы остановимся на характеристике двух основных категорий.

Природа иона. Интересный обзор работ по теории комплектования металлов в природных водах был выполнен [84], который показал, что с помощью компьютерных программ можно рассчитать равновесные концентрации форм металлов при установленных условиях: pH, концентрациях металлов и лигандов. Три подхода широко используются в расчетных определениях форм содержаний металлов и их средства к связыванию с функциональными группами живых тканей: 1) через «свободную энергию», 2) через радиус иона металла, 3) за счет соотношения электроотрицательности иона металла и элемента лиганда, образующего связь.

*Первый подход* связан с применением понятия свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^{\circ}_{rx} = -RT \ln \beta, \quad (36)$$

где  $\Delta G^{\circ}$  – стандартное изменение энергии Гиббса, при  $T = 298.15$  К,  $p = 1$  атм;  $R$  – газовая постоянная, равная  $8.31$  Дж/(моль\*К);  $T$  – температура процесса ( $298,15$ К);  $rx$  – образующийся комплекс, состава «металл-лиганд».

Если результатом проводимой реакции могут стать несколько разновидностей комплексов:

- a) состоящие из ионов металла одного вида и различных лигандов, т.е.  $\beta_{M1Li}$  и  $\beta_{M1L2}$ ;
- b) либо, обратная ситуация – ионы различных металлов при одном и том же лиганде:

$\beta_{M1Li}$ ,  $\beta_{M2Li}$ ;

где,  $\beta$  – соответствующая константа устойчивости.

Данная теория наглядно иллюстрирует линейную зависимость между разными видами комплексов. С одной стороны – это говорит об их равновесном соотношении, с другой – дает развернутое объяснение причин стабильного состояния комплексов, но зависимости данного состояния от конкретного иона металла эта теория не дает.

*Второй подход* основан на законе Кулона и электростатическом взаимодействии. Образование устойчивой системы происходит, когда силы притяжения электронов к ядру комплекса уравновешивают силы отталкивания между электронами.

В этом случае удобно использовать энергию поляризации, как количественную меру данного энергетического процесса:

$$E = z^2/r, \quad (37)$$

где:  $z$  – заряд иона металла;  $r$  – радиус иона металла. Соотношение между константами устойчивости для фторидных комплексов металлов и энергией поляризации катиона представлено

на рисунке 5.4 В результате расчетов, появляется графическая зависимость и дополнительный коэффициент.

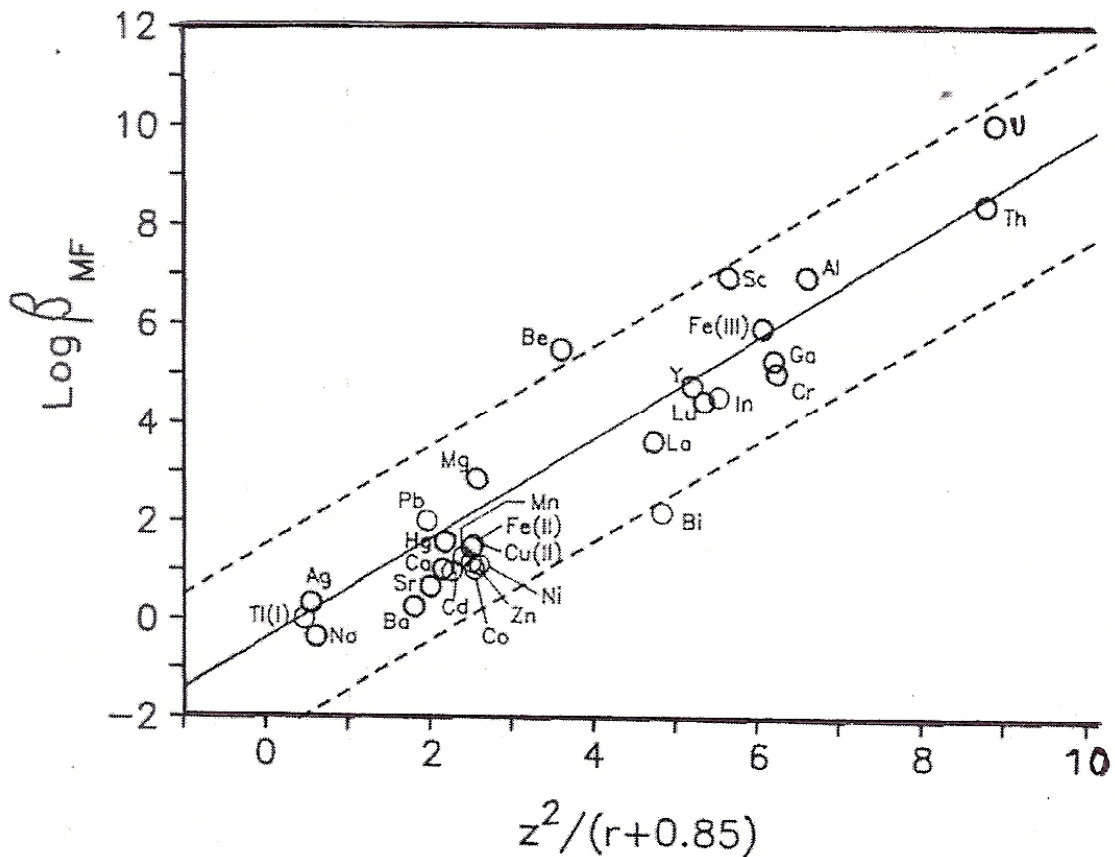


Рисунок 5.4. Соотношение между константами устойчивости для фторидных комплексов металлов и энергией поляризации катиона [84].

*Третий подход* дает объяснение процесса взаимодействия металла с биокомплексами с позиций понятия электроотрицательности (ЭО), которая показывает способность связанного атома притягивать электроны, т.е. осуществлять связь. Металлы обладают низкой ЭО по сравнению с неметаллами. Тем не менее, между собой металлы существенно различаются по ЭО благодаря заряду и радиусу элемента.

Наиболее распространена теория, объясняющая процессы комплексообразования с позиций концепции жестких и мягких кислот и оснований. Теория Пирсона является развитием Льюисовского подхода.

Согласно теории Пирсона: 1) жесткие кислоты – это кислоты Льюиса (-акцепторы  $e$  пары), в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим «+» зарядом, достаточно высокой ЭО и низкой поляризуемостью - низшая свободная молекулярная орбиталь (с помощью,

которой и происходит химическое связывание) обладает низкой энергией; 2) мягкие кислоты – доноры e пары, обладающие большим размером с малым «+» зарядом, небольшой ЭО и высокой поляризуемостью - низшая связанная молекулярная орбиталь имеет высокую энергию.

Жесткие кислоты	Промежуточные	Мягкие кислоты
$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+},$ $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+},$ $\text{Pb}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Tl}^+$ $\text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Tl}^{3+}$

Как видно, жесткие кислоты характеризуются инертной газовой оболочкой. Промежуточные – содержат от 1 до 9 электронов, мягкие – 10-12 электронов.

С точки зрения теории кристаллического поля, можно добавить, что переходные металлы содержат незавершенные d-орбитали, обладают несимметричным строением, следовательно, полярны. И их связывание в биоорганические комплексы зависит от энергии стабилизации кристаллического поля.

По теории Пирсона, прочное взаимодействие осуществляется между жесткой кислотой (ЖК) и жестким основанием (ЖО), либо мягкой кислотой (МК) и мягким основанием (МО). В роли оснований выступают элементы лигандов образующие связь.

ЖО – донорные частицы, обладающие высокой ЭО, низкой поляризуемостью, высшая занятая молекулярная орбиталь, которая участвует в связывании с орбиталью акцептора, имеет низкую энергию (расположена ближе к ядру). МО – донорные частицы с низкой ЭО, высокой поляризуемостью, высшая занятая молекулярная орбиталь донора имеет высокую энергию.

Жесткие основания	Промежуточные	Мягкие основания
$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{R-O}^-, \text{R}_2\text{N}^-$	$\text{Br}^-, \text{R}_3\text{C}^+$	$\text{C}, \text{S}, \text{P}, \text{I}^-$

В основном, связь металл-лиганд образуется через  $\text{R-O}^-$ ,  $\text{R}_2\text{N}^-$  с соответствующим тяжелым металлом. Это типичные жесткие основания, именно этим объясняется высокая способность железа к связыванию с органическими молекулами.

Для кислот и оснований, занимающих промежуточное положение и взаимодействующих с жесткими/мягкими кислотами и основаниями, образуются соединения средней прочности. Говоря о комплексообразовании с органическим веществом, в роли оснований выступают лиганды, координирующиеся вокруг центрального атома.

Например, при возникновении комплекса Fe с РОВ (растворимым органическим веществом), связь  $\text{Fe-O}^-$  (ЖЕСТКАЯ КИСЛОТА-ЖЕСТКОЕ ОСНОВАНИЕ) будет намного прочнее связи

Fe-S- (ЖЕСТКАЯ КИСЛОТА-МЯГКОЕ ОСНОВАНИЕ). Но, для  $\text{Cu}^+$  характерна связь с -S- (МК-МО), а не с  $\text{R}_2\text{N}^-$  (МК-ЖО).

При наличии в системе  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{R}_3\text{C}^+$  образование такой связи примерно равновероятно, ионной форме ртути. Все зависит от дополнительных условий (рН, концентрации органической фазы, нахождения конкурирующих ионов).

Надо отметить, что теория Пирсона – не единственная концепция комплексообразования. Например, существует теория кристаллического поля, рассматривающая квантово-механические основы электростатической теории.

Условия водной среды. В таблице 5.7. приведены основные факторы, определяющие формы содержания элементов. Среди физико-химических факторов, влияющих на форму иона металла, температура и ионная сила первоначально влияют на значения констант равновесия и коэффициенты активности. Широко известно, что металлы имеют сродство к образованию комплексов с органическими и неорганическими лигандами (в основном, хлоридами, карбонатами, гидроксидами), которое определяется как природой самого металла, так и наличием и характером лигандов. Обычно считают, что закомплексованные формы металлов с природными макромолекулами органического вещества или с сильными синтетическими хелатными агентами не доступны водным организмам, в то время как неорганические комплексы или ионы металлов обладают высокой проникающей способностью [89, 142]. Однако есть исключения. Например, в пресных водах комплексы фторида алюминия быстро проникают в организм, органо-металлические формы некоторых металлов (например, метил-ртуть), обладающие высокой липофильностью, имеют большую проникающую способность, на которой мы более детально остановимся в следующем разделе [111].

*Жесткость.* Ион кальция, как основной катион, формирующий «жесткость» вод, определяет положительный электрический заряд внешней поверхности жабр. Это способствует отталкиванию положительно заряженных токсичных металлов и снижает темп их поглощения жабрами. Поэтому, чем более жесткая вода, тем темп поглощения металлов ниже [116]. Для примера, темп потока цинка в мягкой воде по сравнению с жесткой, может различаться в 40 раз [174]. Также, избыток кальция тормозит реакции комплексообразования других металлов с РОВ.

*Кисотно-щелочной баланс воды.* Рядом исследований доказано, что в закисленной среде происходит повышенное накопление не только Al, но также и таких опасных элементов, как Hg, Cd, Zn, Pb и др., что объясняется крайне низким содержанием кальция в воде и, как следствие, - аккумуляция и повышение роли в организме других элементов [89, 109, 150].

Таблица 5.7. Факторы, влияющие на формы миграции металлов в водной среде [84].

<p>I. Физико-химические условия:</p> <p>1.1. Общие условия вод.</p> <p>1.2. Ионная сила раствора, температура, pH, Eh</p> <p>1.3. Специфические условия связывания лигандов.</p> <p>Концентрация и природа неорганических лигандов: щелочность (<math>\text{HCO}_3^-</math>, <math>\text{CO}_3^{2-}</math>), <math>\text{F}^-</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, <math>\text{HS}^-</math> (аноксия), <math>\text{CN}^-</math> (воды, загрязненные промышленными отходами).</p> <p>Концентрация и природа органических лигандов: РОВ, водный гумус, природные органические кислоты, пептиды, полиаминокарбоксилы.</p> <p>Концентрация и природа взвешенных частиц, на поверхности которых металлы могут связываться.</p> <p>II. Время:</p> <p>2.1. Время реакции комплексообразования зависит от pH, жесткости воды, природы лиганда и скорости движения металлов в воде. Реакция комплексообразования, в основном, протекает быстро, однако скорость обмена лигандами может быть и достаточно медленной.</p> <p>2.2. Время протекания окислительно-восстановительных реакций также сильно зависят от pH (например, окисление Fe(II) и Mn(II)), могут протекать быстро и медленно, под действием света могут не сохранять равновесные состояния.</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

В кислой и щелочной средах тяжелые металлы наиболее токсичны, т.к. в первом случае максимально представлены в ионной форме, во втором, в виде гидроксокомплексов. Их миграционная способность велика. Оптимальным условием, считается нейтральная (или слабо щелочная) среда, при которой возможна практически полная адсорбция на различных поверхностях (в том числе гидроксидов железа, марганца, алюминия) [21].

Изменение величины pH приводит к изменению порядка устойчивости комплексов ТМ с РОВ.

Например, при pH=2.4:

$\text{Hg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Ni} > \text{Cr} = \text{Zn} = \text{Cd} = \text{Co} = \text{Mn}$

А при pH=5.8:

$\text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Al} = \text{Cr} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$

Величина pH оказывает влияние на константу комплексообразования. При увеличении pH обычно возрастает комплексообразование металла и РОВ [10].



*Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)* определяет окислительно-восстановительную способность ионов, зависит от присутствия одного или нескольких компонентов, направляющих ход окислительно-восстановительных реакций раствора. К их числу относят свободный кислород, органические соединения, сероводород, ионы хрома переменной валентности, в меньшей степени ионы марганца. С помощью данного фактора можно судить о вероятностных формах переноса микроэлементов. Редокс-потенциал тесно связан с рН водного раствора [21].

*Температура.* Повышение температуры усиливает процесс десорбции тяжелых металлов. Кроме того, усиленное испарение воды может привести к увеличению концентрации солей в водах и даже (в крайних случаях) к выпадению их в твердую фазу. Также, повышение температуры уменьшает растворимость углекислого газа, следовательно, повышается рН. А т.к. снижается количество протонов водорода и, соответственно, гидрокарбонатов, возможно выпадение  $\text{CaCO}_3$  [21].

*Содержание органических лигандов.* Основным интерес ученых фокусируется на оценке способности ионов металла к комплексообразованию в присутствии природного растворенного органического вещества. Широко известно, что металлы имеют сродство к образованию комплексов с органическими и неорганическими лигандами (в основном, хлоридами, карбонатами, гидроксидами), которое определяется как природой самого металла [89, 142], так и наличием и характером лигандов.

По своему составу и происхождению органическое вещество природных вод разделяют на три группы:

1. трансформированные органические вещества (гуминовые кислоты и фульвокислоты, концентрации которых в поверхностных водах находятся в интервале 1-100 мг/л [8, 32];
2. экзометаболиты водной биоты (полифенолы, белки, углеводы, полипептиды, аминокислоты и другие специфические органические вещества), которые в ощутимых концентрациях появляются в воде в периоды “цветения” [143];
3. органические вещества антропогенного происхождения, попадающие в водоемы со стоками промышленных предприятий и хозяйственно-бытовыми стоками населенных пунктов (лигнинсульфаты, флотреагенты и т.д.).

Доминирующая часть органического вещества обладает способностью образовывать с ионами металлов комплексные соединения (например, хелатного типа), снижающие их токсичность и биоусвояемость. Скорость реакции между свободными ионами металлов и органическими лигандами очень быстрая. Неравновесные условия могут возникать при медленной кинетике лигандного обмена. Например, когда сильный хелатный агент такой как этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), обозначенная как  $\text{Y}^{4-}$ , добавлен в воду

содержащий катионы, определяющие жесткость вод ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) в концентрации приблизительно  $10^{-3}$  Моль и металла, такого как  $\text{Cu}^{2+}$ , в концентрации приблизительно от  $10^{-8}$  до  $10^{-7}$  Моль, то в первую очередь, все количество EDTA сначала будет реагировать с ионами жесткости воды по закону действующих масс. Поэтому, реакция лигандного обмена:  $\text{CaY}^{2-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuY}^{2-} + \text{Ca}^{2+}$  может быть достаточно медленной (от минут до часов), поэтому действительные скорости зависят от концентрации ионов жесткости [14].

На примере озера Имандра И.В. Родюшкиным [65] были выполнены измерения количества металлов, связанных с органическими комплексами. В этой работе все оценки сродства металлов к связыванию в органические комплексы основывались на непосредственных измерениях вод из озера (in situ), более детально результаты изложены в работах [65, 51, 146]. На основе этих данных о содержании органического вещества (РОВ) и суммы нелабиальных металлов ( $\Sigma\text{C}_{\text{нелаб}}$ ) металлов в районах оз. Имандра на различном удалении от сброса сточных вод, была выведена линейная зависимость между ними вида [65]:

$$\Sigma\text{C}_{\text{нелаб}} (\text{мкг/л}) = 4.4 * \text{РОВ} (\text{мг/л}). \quad (38)$$

Эти данные показали чрезвычайно низкую комплексообразующую способность вод крупных озер Севера, обусловленную малыми содержаниями РОВ. Было оценено, что комплексообразующая способность вод (КСВ) в среднем по озеру не превышает 18 мкг/л условного металла (или 3-4 мкг-экв/л суммы всех металлов в озере), что составляет менее 15% от общего содержания металлов. Максимальное содержание РОВ в озере Имандра не превышает 4,5 мг/л, тогда как для связывания поступающих в озеро металлов эта величина должна быть более чем в 4 раза выше. Низкая комплексообразующая способность северных вод повышает экологическую опасность загрязнения их металлами.

Для выявления факторов, дополнительно влияющих на комплексообразование в поверхностных водах, был проведен линейный корреляционный анализ с использованием усредненных по зонам данных о содержании рассматриваемых элементов в различных формах. Результаты показали, что существует строгая положительная корреляционная связь содержания органического вещества со степенью закомплексованности Ni, Cu, Fe, а также отрицательная - с содержанием их лабильных форм. На основе этих работ И.В. Родюшкиным [65] высказано мнение, что отсутствие отрицательной связи между концентрациями нелабильных форм элементов с содержаниями главных ионов (Ca и Mg) опровергает данные ряда авторов о том, что макрокомпоненты химического состава природных вод (в первую очередь кальций и магний) являются конкурентоспособными металлами по сравнению с микроэлементами в реакциях комплексообразования с органическим веществом [155, 180]. Строгая отрицательная корреляционная связь наблюдается между содержаниями растворенного Fe и концентрациями Cu и Ni в нелабильных формах, а также степенью закомплексованности этих металлов. Это

означает, что при одинаковых концентрациях органического вещества количество Ni и Cu, перешедшее в связанное состояние, будет ниже в присутствии растворенных форм Fe, поскольку имеет большее сродство к связыванию с органическими лигандами [65].

По данным измерений содержания в воде оз. Имандра (in situ) ионных и связанных с органическими комплексами различных элементов получены следующие данные о процентном содержании закомплексованных форм:

Fe (95%) > Cu (65%) > Al (30%) > Ni (25%) > Zn (10%) > Mn (1%) = Sr (1%).

Этот ряд характеризует различную способность металлов к связыванию с органическими лигандами. M. Schnitzer, S.U. Khan [167] ранее получен близкий ряд:

Fe > Al > Cu > Ni > Co > Pb > Ca > Zn > Mn > Mg.

Таким образом, дефицит органических лигандов приводит к конкурированию металлов в процессах их комплексообразовании, причем повышение концентраций растворимых форм элементов в начале ряда будет уменьшать степень закомплексованности металлов, находящихся далее. Как упоминалось, высоким сродством к комплексообразованию обладает железо, что определяется его квантовыми характеристиками (радиус и заряд иона, орбитальный фактор). Поэтому, в присутствии высоких концентраций железа, содержание свободных ионов других металлов будет повышаться.

Комплексообразующая способность вод зависит от состава органического вещества, которое в водоемах, как выше показано, представлено смесью аминовых, гуминовых и фульвокислот. На территории всей гумидной территории распространены цветные воды с высоким содержанием природного органического вещества, которое влияет на комплексообразующую способность вод. В [146] была получена другая зависимость между содержанием РОВ и суммой эквивалентов связанных в органические комплексы металлов (рисунок 5.5):

$$\Sigma M_{(\text{мкг-экв/л})} = 0.059 \text{РОВ}^{2.5}_{(\text{мг/л})}.$$

По данным [139], каждый миллиграмм РОВ приблизительно связывает 1 мкг-экв. металла. По нашим данным при содержании растворенного органического вещества в 3-4.5 мг/л, которое наблюдается в оз. Имандра, с органическими комплексами связано 3-4 мкг-экв суммы находящихся в растворе металлов, что согласуется с данными [139]. Из данных зависимостей вытекает важный вывод для экотоксикологов, увеличением концентрации РОВ количество металлсвязывающих центров увеличивается высокоцветные воды с высокой концентрацией аллохтонного вещества обладают более высокой комплексообразующей способностью. Поэтому, в цветных, обогащенных гумусом водах, большая часть металлов будет связана в металлорганические комплексы, соответственно и их биодоступность будет ниже. Однако это правило не относится к ртути, как уже упоминалось.

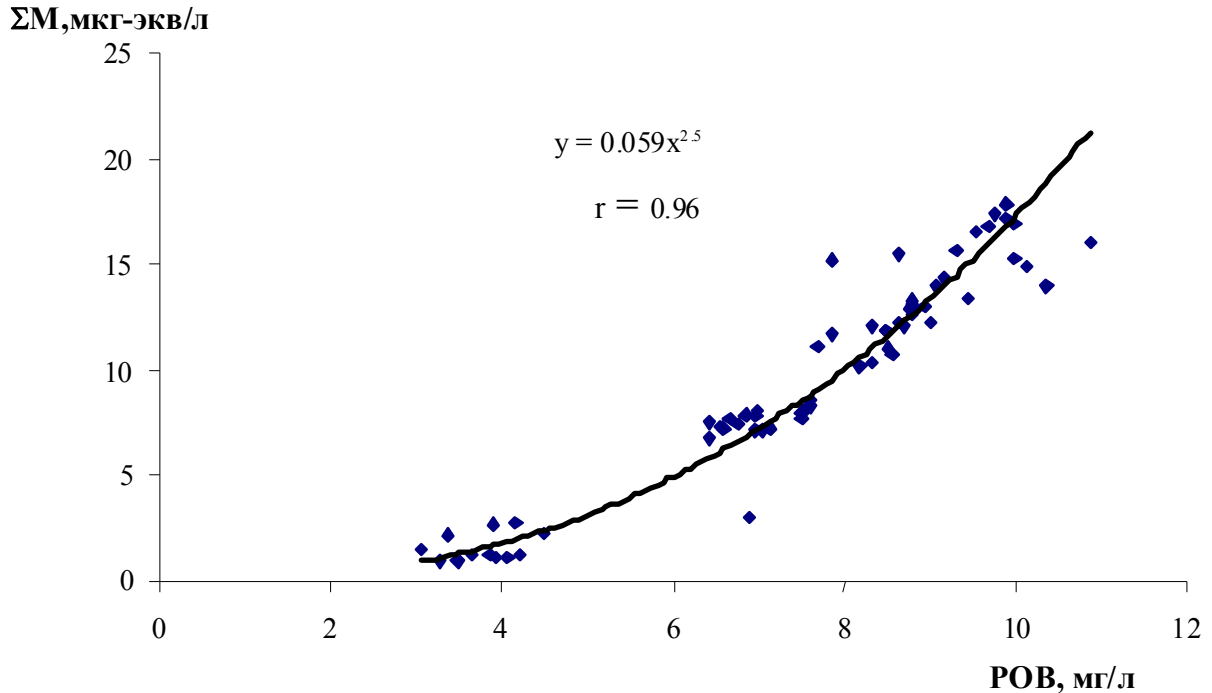


Рисунок 5.5. Зависимость общей концентрации связанных в комплексы металлов ( $\Sigma M$  мкг-экв/л) от содержания растворенного органического вещества (РОВ, мг/л).

В природных водных системах параметров, определяющих формы нахождения ТМ, очень много. Одним из них является рН системы – при низком значении рН, т.е. большом количестве в системе протонов, комплексообразующая способность ионов тяжелых металлов не велика из-за наличия еще более «жесткого центра» (теория Пирсона), при, т.е. избытке гидроксид ионов (щелочная среда), процесс связывания ионов металлов с РОВ нарушается образованием гидроксокомплексов. Это также снижает процесс взаимодействия с РОВ. Оптимальным условием для прочного образования комплексов с гумусовым веществом является нейтральная среда (рН=6-7) Не менее важно, как уже упоминалось, оценить количество гидроксигрупп. Если при избытке ОН-ионов (с учетом ионов кальция и магния, протонов в системе), среда нейтральная (рН=6-7), можно говорить о наличии гидроксокомплексов, которые составляют некую конкуренцию взаимодействию металлов с РОВ. Важна, в том числе, информация о количественных показателях самих ионов ТМ, т.е. какие из них доминируют в данной системе и их физико-химических характеристиках.

Несмотря на сложности учета всех взаимодействий металлов в природных водах, с определенной долей условности, можно теоретически вычислить долю биоактивных металлов, находящихся в водах различных природно-климатических зон в зависимости от рН среды, содержания кальция и цветности вод, которая характеризует наличие гумусовых кислот в водах суши (таблица 5.8). Теоретические расчеты биодоступных форм металлов выполнялись по

данным о содержании ТМ, количестве РОВ, цветности, рН, количестве кальция в 280 озерах на территории Европейской части России. При расчете учитывалась информация о константах устойчивости комплексов «МЕТАЛЛ-РОВ» и степени связывания ТМ с РОВ, т.е., так называемые «ряды», характеризующие способность металлов к комплексообразованию с РОВ [11, 30, 32, 51]; способность металлов к образованию гидроксокомплексов и соединений с неорганическими лигандами [39].

Исходя из результатов расчетов можно предположить, что при цветности выше 30, для всех природных зон характерно практически полное отсутствие конкурентного связывания металлов с активными центрами РОВ. Степень взаимодействия, в данном случае, определяется комплексообразующей способностью металла, его количеством, количеством гидроксогрупп и неорганических лигандов системы. В таблице 5.8 такие результаты, описывающие отсутствие конкурентности выделены жирным шрифтом.

При низких показателях цветности, особенно менее 10, ситуация усложняется за счет конкурентного связывания металлов с активными центрами РОВ. Наибольшее количество биодоступных форм проявляется при цветности менее 10 и высоком содержании металлов (суммарно около 100 мкг/л). Как, например, в тундре и лесотундре, при описанных параметрах максимальная степень связывания проявилась для железа и составила 50% от общего. Наиболее биодоступными, с учетом физико-химических особенностей и количества металлов, являются стронций, хром, марганец и некоторые другие. Что можно объяснить как большей способностью железа к образованию комплексов, на основании природы иона железа, так и его количественным преобладанием в соответствии с принципом Ле Шателье.

Наиболее показательный пример влияния цветности на степень связывания выявлен в тундре и тайге, где плавное увеличение количества РОВ, в основном, сопровождается повышением степени закомплексованности металлов. Но, фактор цветности не является единственным критерием степени иннактивации металлов. Воды озер тайги, смешанных и широколиственных лесов, лесостепей и степей содержат ярко выраженные избытки отдельных ТМ (чаще всего, железа и алюминия) и большие количества гидроксогрупп, которые влияют на распределения форм нахождения. При средних содержаниях РОВ в зоне лесов (цветность 10-30), но избытке ОН-ионов, общая способность к комплексообразованию падает, повышается роль биоактивных форм. В то время как, при более низком содержании РОВ (цветность менее 10), но меньших количествах металлов и кальция, а также гидроксигрупп, степень связывания значительно выше. Хотя конкурентное связывание сохраняется, но более щадящие условия снижают степень «борьбы» за комплексообразующие центры.

Таблица 5.8 Теоретически рассчитанные биодоступные формы металлов (%) в водных системах в зависимости от содержания кальция, цветности и рН в различных природных зонах. (Жирным шрифтом выделены металлы, для которых в водной системе отсутствовала конкуренция за органические лиганды, прочерк – содержание металла было ниже порога обнаружения).

Природная зона	Ca, мг/л	Цветность, °Pt-Co	рН	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd		
Лесотундра и тундра	<10	<10	<6	64	50	99.5	99.8	-	88	99.8	99.7	99.7	99.8	99.97		
			6-8	55	0	98.3	97	-	97	99.8	98.4	99.5	99.8	99.9		
		10-30	<6	49	53	98.5	99.2	-	98.5	99.8	99.3	99.4	99.7	99.9		
			6-8	72	34	98.0	98.0	99.95	99.2	99.94	99.9	99.7	99.9	99.9	99.97	
		30-100	<6	<b>13</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>60</b>	-	<b>49</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>6</b>	<b>12</b>	<b>40</b>		
			6-8	<b>28</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>50</b>	<b>72</b>	<b>44</b>	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>14</b>	<b>40</b>	<b>32</b>		
Северная и средняя тайга	<10	<10	<6	43	63	98.8	99.9	-	97.4	98.7	99.6	99.9	99.9	99.92		
			6-8	59	50	98.5	99.8	-	96	99.3	99.1	99.1	99.8	99.8		
		10-30	<6	48	56	99.0	99.7	-	98.8	99.1	99.7	99.8	99.9	99.96		
			6-8	59	45	99.6	99.7	-	99.0	99.6	99.0	99.8	99.7	99.97		
		30-100	<6	<b>13</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>60</b>	-	<b>49</b>	<b>91</b>	<b>91</b>	<b>6</b>	<b>12</b>	<b>40</b>		
			6-8	<b>28</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>50</b>	<b>72</b>	<b>44</b>	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>14</b>	<b>40</b>	<b>32</b>		
		>100	<6	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>20</b>		
			6-8	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>20</b>		
		Смешанные и широколиственные леса	<10	<10	6-8	60	55	95	99.8	-	98.5	98.9	93	-	-	-
				30-100	<6	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>11</b>	<b>62</b>	-	<b>51</b>	<b>93</b>	<b>93</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>42</b>
>100	6-8			<b>10</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>20</b>		
10-20	10-30		6-8	89	37	98.0	99.8	-	98.0	98.4	80	-	-	-		
			>8	86	28	98.9	99.8	-	99.8	97	91	-	-	-		
20-30	30-100		6-8	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>16</b>	<b>67</b>	-	<b>56</b>	<b>98</b>	<b>98</b>	<b>13</b>	<b>19</b>	<b>47</b>		
			>8	<b>18</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>65</b>	-	<b>54</b>	<b>96</b>	<b>96</b>	<b>11</b>	<b>17</b>	<b>45</b>		
Лесостепи и степи	10-20	30-100	6-8	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>9</b>	<b>42</b>	<b>62</b>	<b>22</b>	<b>92</b>	<b>92</b>	<b>7</b>	<b>9</b>	<b>22</b>		
	20-30	10-30	6-8	54	-	-	98	99.9	84	99.9	70	-	94	99.8		
	30-40	10-30	>8	86	-	-	96	99.9	94	99.99	31	-	94	99.93		
		30-100	>8	-	-	<b>7</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>90</b>	<b>90</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>20</b>		

В лесостепи и степи выявлены частные случаи распределения: отсутствуют данные о наиболее типичных ионах ТМ (железо, алюминий, медь, свинец), что перераспределяет остальные ионы в соответствии с их комплексообразующими способностям и количествами в системе, повышая степень образования комплексов с РОВ, таких ионов металлов как стронций, хром, марганец. Так, например при цветности до 30 и высоком количестве гидроксигрупп в данной зоне выявлено количество стронция в 100-1000 раз большее по сравнению с другими металлами, характеризующимися лучшей комплексообразующей способностью. Кроме того, в системе отсутствуют ионы железа, меди, свинца и практически нет ионов алюминия, что создает дополнительные условия для улучшения комплексообразования стронция.

Из-за обилия факторов, влияние кальция на процесс комплексообразования выражено не четко. В основном, при увеличении его в водной системе, процесс взаимодействия других ионов металлов с РОВ, все же снижается, как описывается во многих работах [11, 32].

Можно предположить, что биодоступные ионы, т.е. такие, которые не связаны с РОВ помимо ионных форм (аквакомплексы), образуют соединения с неорганическими лигандами и гидросигруппами, а также комплексы смешанного состава в зависимости от физико-химических особенностей металлов и лигандов, их количественных соотношений.

### **5.5. К вопросу об оценке опасных уровней содержания микроэлементов**

Об экологической опасности повышенных уровней элементов, с определенной условностью, можно судить по установленным Предельно допустимым их концентрациям (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного назначения [62]. Следует отметить, несмотря на универсальные методы для всех стран, используемые при установлении ПДК, в России, по сравнению с другими странами (Канада, США, страны ЕС), они различаются [92, 100]. Например, для таких металлов как Cu, V, Mn они занижены, тогда как для Cd, As, Pb и Al – необъективно более высокие.

В России на большой территории используются одни и те же ПДК. Оценка загрязнения природных водоемов, как правило, дается на основе анализа превышений содержаний отдельных элементов в воде по отношению к их ПДК (кратности или числа случаев) без какого-либо учета фоновых концентраций элементов в водах различных природно-климатических зон, региональных и локальных особенностей химического состава вод. Опасные превышения ПДК, в ряде случаев, находят там, где природные условия сформировали гидрогеохимические провинции с повышенными уровнями тех или иных элементов в водах суши. Недооценка опасных условий происходит в тех случаях, когда усиливается токсичность металлов и их проникающая способность в живые организмы при сочетании определенных условий,

например низких содержания кальция и рН вод. Известно, что токсичные свойства металлов зависят не только от их концентрации в воде, но от форм их нахождения, содержания кальция в воде, гумусовых кислот, рН, температуры, комбинаций с другими металлами [104, 111]. Более детально проанализируем ряд условий, усиливающих или снижающих экологическую опасность загрязнения вод металлами.

В условиях низкого насыщения вод кальцием токсичные свойства ряда металлов возрастают [174]. Поэтому, содержание их в воде в ряде стран нормируется в зависимости от концентрации кальция, например, в Канаде, при содержании  $\text{CaCO}_3$  (мг/л) в водах до 60, допускается содержание металлов (мкг/л): Cd – 0.2, Cu – 2, Pb – 1; при 60-120 – соответственно 0.8, 2 и 2; 120-180 – 1.3, 3 и 4; >180 – 1.8; 4.7 [100]. Концентрации кальция в поверхностных водах Европейской части России очень переменчивы, в целом, они возрастают от северных к южным водоемам (таблица 5.4).

При закислении вод Al и другие лабильные металлы присутствуют преимущественно в ионной форме, которая обладает высокими токсичными свойствами [109, 150, 163]. Поэтому, при нормировании загрязнения вод этим элементом, например в Канаде [92], учитывается показатель рН вод: при его значении <6.5 допускается содержание Al = 5 мкг/л, а при рН>6.5 – 100 мкг/л. На всей гумидной территории России встречаются антропогенно-закисленные озера, в которых отмечены высокие содержания Al и других элементов. Однако только в последней редакции Перечня рыбохозяйственных нормативов [62] ПДК по Al были ужесточены с 300 до 40 мкг/л.

Растворенное органическое вещество (РОВ) вод способно инактивировать поступающие в водоем металлы путем их связывания с лигандами аминок-, фульво- и гуминовых кислот, что снижает их токсичность и биодоступность [89, 142]. Выше нами рассмотрены количественные показатели иннактивации металлов органическим веществом.

Несмотря на некоторые различия этих оценок, можно предположить, что иннактивация различных металлов органическим веществом будет происходить в указанном порядке, соответственно – элементы правого ряда будут преимущественно находиться в ионной форме и представлять экологическую опасность для водной биоты. Однако как незаманчиво экстраполировать это положение на все металлы, оно будет неверным, например по отношению к ртути. Известно, что в условиях высокого содержания РОВ в водоемах Hg быстро метилируется и в этой форме становится более биодоступным, быстро накапливается в трофической структуре водоемов, оказывая губительное действие на водную фауну.

При комплексном загрязнении водоемов, металлы способны оказывать совокупное как синергетическое, так и антагонистическое воздействие на живые организмы. Например, комбинация Zn, Cu и Cr для рыб во много раз токсичнее, чем каждый элемент в отдельности



[141]. Есть данные, что присутствие Mn снижает токсичность таких элементов как Cu и Al, т.е. проявляет антагонистические свойства при комплексном загрязнении водоемов [149].

Приведенный анализ ряда условий водной среды показывает значимость учета специфических их физико-химических характеристик при нормировании содержания металлов. Вместе с тем, учесть все характеристики природных вод, и токсикологические свойства металлов, определить буферную емкость природных вод по отношению к ним сложно и решается при достаточно детальных гидрогеохимических исследованиях каждого водного объекта.

Практика мониторинга требует более простых решений. Часто исследователи используют условно-фоновую концентрацию как среднее значение плюс квадратичное отклонение. Однако в ряде случаев, например в закисленных водах, более корректно будет использовать минус таковое. Одним из упрощенных подходов к определению предельно-допустимых содержаний опасных металлов в водах суши может быть метод, предложенный голландскими учеными [95]. В основе определения допустимых концентраций для вод Нидерландов предложено суммировать значения установленных фоновых концентраций для элементов в пресных водах с максимально «недействующей» их концентрацией, т.е. пороговой. Последняя определена на основе анализа многочисленных экспериментальных и натуральных исследований и составляет для различных элементов (мкг/л): Sb – 0.4; As – 1.0; Be – 0.02; Cd – 0.08; Cr – 0.3; Co – 0.2; Cu – 0.5; Pb – 0.3; Hg – 0.01; Mo – 4.3; Ni – 3.3; Se – 0.09; Tl – 0.06; Sn – 0.2; V – 0.9; Zn – 2.9.

На основе этого подхода более адекватно можно оценить степень антропогенного загрязнения вод. Полученные усредненные концентрации элементов в различных природно-климатических зонах, отраженные в таблице 5.4, могут использоваться как ориентировочные значения условно-фоновых содержаний элементов для поверхностных вод суши с учетом приведенных выше пороговых значений.

Исходя из изложенной концепции, более детально рассмотрим частные случаи повышенных концентраций элементов в водах озер, которые представляют наибольшую экологическую опасность для окружающей среды. Следует еще раз подчеркнуть, что исследованные водные объекты не подвержены прямым антропогенным воздействиям, поэтому повышенные значения элементов отражают глобальные и региональные потоки элементов на водосборы и опосредованное влияние кислотных осадков или гумификации водосборов.

Повышенные концентрации Cd наиболее часто встречаются в водах озер северных территорий. В ряде озер его содержания превышают фоновые для региона с учетом порогового значения. Если ориентироваться на ПДКрбхз, принятые в России, то только в единичных случаях они превышены. Однако содержания кальция в пределах гумидной территории низки, поэтому, если ориентироваться на стандарты Европейских стран и Канады, то критическим

значением для северных вод будет 0.2 мкг/л, в южных регионах – от 0.8 до 1.3 мкг/л. Учитывая высокую экологическую опасность данного элемента, из анализа распределения Cd и норм в Европейских странах, можно сделать заключение об опасных тенденциях глобального повышения уровня этого металла в поверхностных водах на территории России.

Повышение фоновых значений Pb преимущественно наблюдается в озерах средней и южной части России, где наибольшая плотность населения и соответственно развиты транспортные магистрали. ПДКрбхз, принятые в России, не превышены, но в ряде озер концентрации элемента превышают стандарты ЕС. Квадратичные отклонения от средних значений значительно выше пороговых значений, что свидетельствует об опасных уровнях содержания Pb во многих озерах на этой территории.

Для V, в последние годы, были ужесточены ПДКрбхз до 1 мкг/л в виду его высокой опасности для окружающей среды. В ряде озер центральной и южной зон России наблюдаются повышенные значения этого элемента.

Более детально остановимся на распределении концентраций Cu в водах суши. Если ориентироваться на принятые в России нормативы для вод рыбохозяйственного назначения – 1 мкг/л, то они превышены на большей части исследованных водных объектов. Этот элемент, как выше упоминалось, обладает высоким сродством к комплексообразованию с органическими лигандами, вследствие чего происходит его иннактивация. Поэтому, обосновывать экологическую опасность загрязнения вод медью на основе сопоставления ее общих концентраций с нормативами, принятыми в России, не правомерно. Если ориентироваться на нормативы ЕС и Канады, то загрязнение вод России этим элементов не так критично. Можно выделить области с концентрациями элемента более 5 мкг/л, которые формируются на Кольском Севере в зоне распространения выбросов и стоков медно-никелевых плавлен.

Региональное повышение концентраций Ni в поверхностных водах также наблюдаются вокруг предприятий цветной металлургии, превышение фоновых значений характерно для многих озер в средней и южной части России.

Достаточно высокий уровень превышений фоновых значений и нормативов ПДК (в 5-10 раз) наблюдается по Mn, особенно в озерах на гумидной территории России. По этому элементу также необходим критический анализ нормативов, поскольку, как выше показано, в воде многих удаленных от промышленных центров озер, содержания Mn высоки вследствие естественных процессов гумификации водосборов, способствующих водной миграции этого элемента.

В последних справочниках нормативы по Al изменены и составляют 40 мкг/л. Эти значения ближе соответствуют нормативам западных стран и очевидно относятся к его ионной форме или содержаниям в низкоминерализованных водах. На повышение уровней содержания

этого металла большое влияние оказывает природное и антропогенное закисление вод. В последнем случае он обладает высокой токсичностью для водных обитателей [46].

Глобальное повышение уровня Se, As и Sb в окружающей среде, отмеченное рядом исследователей [104, 133, 137, 193], проявилось и в повышении коэффициентов их водной миграции на территории Европейской части России. Отметим, что высокая биофильность и токсичные свойства Se и As для живых систем, а также летучесть соединений As и Sb представляют высокую экологическую опасность для окружающей среды. В частности, содержание Se превышает пороговые значения на всей исследованной территории.

Приведенный выше анализ подходов и методов оценки экологической опасности металлов и металлоидов показывает необходимость учета природных характеристик водной среды, на фоне которой регистрируются эффекты воздействия металлов для водных обитателей; необходимости разработки региональных нормативов и более универсальных методов оценки буферной емкости экосистем к поступлению опасных элементов. В таблице 5.8. приведены процент содержаний биоактивных форм некоторых металлов в различных природно-климатических зонах, которые можно использовать как поправочные коэффициенты для определения предельно-допустимых концентраций металлов в водах суши для различных природно климатических зон и с учетом данных о химическом составе вод конкретных водных объектов (рН, содержаний кальция и цветности вод).

## ГЛАВА 6. ТЕНДЕНЦИИ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД

Выявление долговременных тенденций изменения химического состава вод, обусловленных глобальными изменениями окружающей среды и климата, имеет чрезвычайно важное значение для прогноза состояния качества вод в современных условиях человеческой деятельности на планете. Ученые всего мира пристально изучают изменения климата, последствиями которых могут быть и неблагоприятные изменения химического состава поверхностных вод суши.

В работах [171, 178] дается обобщенная оценка тенденций изменения химического состава вод в последние два десятилетия, основанная на анализе данных мониторинга их химического состава 22 стран, поступающих в программный комитет ICP-Water, а также других данных национальных и международных программ. В России, как известно, доступ к данным мониторинга, получаемым в системе ГИДРОМЕТ, проблематичен. К тому же сократились мониторинговые наблюдения за химическим составом вод в фоновых районах в период 1990-2000 гг., на основе изучения которых в ретроспективе можно оценить общие тенденции изменения химического состава вод в условиях изменений окружающей среды, включая климатические вариации.

Долговременные ряды наблюдений с каждым годом приобретают все большую значимость для оценки происходящих изменений качества водных ресурсов. В последние 20-30 лет сократились выбросы в атмосферу загрязняющих веществ, как в мире, так и в России. Поэтому изменения химического состава малых озер отражают те глобальные тенденции, которые происходят в последние годы в водах суши.

Работы по изучению пространстве-временных изменений химического состава вод были основаны на Кольском Севере в 1990 г. в соответствии с международной системой обследования озер "Survey lakes". В дальнейшем исследования были повторены в рамках проекта стран Северного Колота в 1995 г., когда было исследовано 460 озер, после - по собственной инициативе продолжены в 2000 и 2005 гг. За 15-летний период наблюдений были сформированы базы данных для ~100 озер, расположенных в западной части Кольского полуострова. Следует подчеркнуть, что к северным условиям приравнивается 70% территории России. Поэтому выявленные закономерности на примере модельного региона – Кольского Севера будут типичны и для большинства других северных регионов.

Цель данной главы – дать оценку долговременным изменениям химического состава вод в последние десятилетия в мире и в России (на примере Кольского Севера),

### 6.1. Тенденции изменения химического состава вод в Европе и Северной Америке

В научной литературе имеются ограниченные и отрывочные данные прямых долговременных наблюдений за химическим составом вод, которые позволяют судить об их изменениях за последние сто лет. Сложность исторического анализа тенденций изменения химического состава вод заключается в отсутствии системных наблюдений и определений химического состава вод в прошлом, т.е. до начала технической революции. К тому же, несовершенство аналитических методов, используемых в начале прошлого века, приводит к искажению реальной ситуации, что делает невозможным сопоставление гидрохимических данных различных временных отрезков.

В США были сопоставлены результаты измерений pH и щелочности в 20-30-х и 80-х годах прошлого столетия, которые позволили оценить изменения этих показателей за 50-ти летний интервал индустриального развития этой страны [25]. Для сопоставимости результатов, проведена большая методическая работа по обработке данных прошлых лет. Проанализированы изменения медианы, а также средневзвешенных накопленных минимальных (в диапазоне 0-10%) и максимальных значений (в диапазоне 90 -100 %). На основе анализа данных по химическим показателям озер в штатах Нью-Гэмпшир, Нью-Йорк и Висконсин, показано, что в большинстве случаев щелочность и pH уменьшились, но в ряде водоемов они возросли по сравнению с началом века. Для диапазона 10% значений, характеризующих водные системы с наиболее низкими значениями pH и щелочности вод, характерен более значимо выраженный тренд их снижения. В горах Адирондак, которые характеризуются высокой уязвимостью к закислению, щелочность за 50 лет снизилась в среднем на 28 мкг-экв/л, а pH – на 0,14 единицы. Однако в этом штате в ряде озер наблюдается и противоположный процесс – возрастания щелочности. Это может быть следствием разносторонней антропогенной деятельности – эрозии, распашки полей, эвтрофирования и т.д. Например, в Висконсине повышение щелочности в озерах отмечается чаще, чем снижение (таблица 6.1). Вместе с тем, в каждом штате существует большое количество озер, щелочность вод которых снизилась более чем на 50-100 мкг-экв/л, что указывает на глобальные масштабы развития процесса в этой стране за период с 20-х по 80-е годы прошлого столетия.

В обзоре [183] есть ссылки на результаты двух обследований озер в южной части Швеции в конце 20-х и начале 30-х годов прошлого столетия, когда значения pH вод были в интервале 6.2-6.9 и 5.8-6.6 соответственно. Т.е. в начале столетия низкие значения pH (< 6) не были таким повсеместным явлением, которое наблюдается в современный период, а менее 5.5 – не было отмечено.

Таблица 6.1. Изменения показателей щелочности (мкг-экв/л) и рН для озер США, определенные на основе сопоставления данных в 20-30-х и 80-х годах. Положительные значения показывают увеличение, а отрицательные – снижение [25].

Штат	Показатель	Медиана	10%	90%
Нью-Йорк, (Горы Адирондак)	рН	-0,14	-1,66	1,18
	Щелочность	-28	-141	165
Нью-Гэмпшир	рН	0,25	-0,29	1,05
	Щелочность	-7	-73	0,87
Висконсин	рН	0,51	0,01	1,12
	Щелочность	38	-50	110

До 1960 года на большей части территории Кольского полуострова коэффициент соотношения анионов  $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$  составлял более 4 в пользу гидрокарбонатов [4, 64]. Наши исследования химического состава озер показывают, что данное соотношение характерно только для отдельных водосборов, которые характеризуются повышенной буферной емкостью вод благодаря геологической структуре. Таким образом, тенденция изменения ионной композиции вод и рН стала повсеместным явлением к 60-м годам прошлого столетия и продолжала интенсифицироваться до 70-90-х годов в зависимости от уровня нагрузки антропогенных кислот в регионах.

Наибольший интерес представляют изменения химического состава вод в последний период снижения антропогенных нагрузок (1980-2000гг.). Поэтому группой исследователей [171] были проанализированы тенденции для 168 водных объектов в период наблюдений 80-х годов и 205 объектов – 90-х годов, когда эмиссия кислотообразующих газов снизилась. В анализ включались данные по тем озерам, где измерения химического состава вод проводились не менее 4-х раз в год и не менее чем в течение 7-лет из 10 рассматриваемых. При этом не включались в рассмотрение водные системы, имеющие высокую щелочность вод (>200 мкг-экв/л) или подверженные прямому вмешательству человеческой деятельности.

При выявлении тренда использовался непараметрический сезонный тест Кендалля (SKT), который позволяет анализировать данные в сезонных блоках. Для того чтобы выделенные сезонные тесты, представленные в SKT, объединить в региональные, использовались модификации мета-анализа – совокупности методик для анализа суммарной статистики серий индивидуальных тестов. Детально характеристика используемых методов статистической

обработки данных изложена работе [182]. В работах по оценке трендов подчеркивалось, что выбранные точки хотя и должны быть основаны на данных по наиболее уязвимым регионам, но и должны быть репрезентативными для субрегиона.

Тренд в работах анализировался для таких параметров, как:

- анионы сильных кислот  $\text{SO}_4^{2-*}$  и  $\text{NO}_3^-$ , отражающие выпадение их на водосборы (выделяются сульфаты антропогенного происхождения путем коррекции на морскую соль);

- ионы водорода  $\text{H}^+$ , отражающие кислотность вод;

- кислотонейтрализующая способность вод ANC (мкг-экв/л), рассчитанная как разница между содержанием основных катионов и анионов сильных кислот без коррекции для устранения доли морских аэрозолей;

- сумма основных катионов  $\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^*$  с коррекцией на устранение морских солей, отражающая влияние кислотных выпадений на их выщелачивание с водосбора;

- содержание растворенного органического вещества (РОВ).

Тренды в работе [178] рассмотрены только для щелочности, основных катионов, сульфатов, нитратов. Но эта работа представляет интерес, поскольку проанализированы два временных периода и дана оценка трендов химических показателей вод для территорий Северной и Центральной Европы, Скандинавских стран, Великобритании, Восточной и Центральной Канады, горных районов (Адирондак и Катскил) и Среднего запада США (таблица 6.2.).

Наиболее значимый тренд в поверхностных водах наблюдается для  $\text{SO}_4^{2-}$ . Содержание техногенных сульфатов значительно снизилось (уклон  $-5.8 - -5.9$  мкг-экв/л\*год в 80-х и 90-х годах соответственно) в водах водоемов Северной и Центральной Европы, что объясняется снижением эмиссии техногенной серы. При этом снижалось содержание катионов (если в 80-х на  $-2.0$  мкг-экв/л\*год, то в 90-х – только на  $-0.3$  мкг-экв/л\*год) и увеличивалась щелочность (если в 80-х на  $+2.5$  мкг-экв/л\*год, то в 90-х – уже на  $+7.0$  мкг-экв/л\*год)

Для вод центрального штата Онтарио в Канаде достоверный тренд уменьшения содержания сульфатов в воде прослеживается и в 80-х, и в 90-х годах. В штате Квебек тренд гетерогенный для водных систем в 80-х годах, отмечается как нарастание, так и снижение содержания сульфатов. В 90-х годах достоверность снижения концентраций сульфатов в водах более выражена. В северо-восточной Канаде в 80-е годы концентрации не уменьшались, но в 90-х наметились тенденции к снижению.

Таблица 6.2. Результаты мета-анализа тренда показателей химического состава вод в различных странах за 20-летний период [178].

Регион	Десятилетия	N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		Щелочность		Σкатионов	
			p	уклон, мкг-экв/л·год	p	уклон, мкг-экв/л·год	p	уклон, мкг-экв/л·год	p	уклон, мкг-экв/л·год
Северная и центральная Европа	1980-е	12	<0,001	-5,8	0,011	+1,3	0,089	+2,5	0,921	-2,0
	1990-е	23	<<0,001	-5,9	<<0,001	-2,4	<0,001	+7,0	0,909	-0,3
Скандинавские страны	1980-е	27	<<0,001	-0,8	0,002	+0,1	<0,001	-1,6	<<0,001	-2,6
	1990-е	33	<<0,001	-3,1	0,418	-0,0	<<0,001	+2,1	0,778	-0,0
Великобритания	1990-е	18	0,510	+0,0	0,024	+0,1	<<0,001	+1,5	<<0,001	+2,4
Канада: - Атлантический регион	1980-е	10	0,264	-0,0	0,829	-0,0	<0,001	+1,2	0,180	-0,9
	1990-е	10	<<0,001	-1,3	0,883	-0,0	0,111	-0,7	0,685	-0,1
- штаты Вермонт и Квебек	1980-е	47	<<0,001	-1,1	<0,001	+0,0	0,515	+0,1	<0,001	-0,6
	1990-е	49	<<0,001	-3,5	0,133	-0,0	0,028	+0,9	0,007	-1,1
- штат Онтарио	1980-е	13	<<0,001	-1,2	0,002	+0,0	<<0,001	+1,0	0,030	+0,4
	1990-е	13	<<0,001	-5,8	0,591	-0,0	0,817	-0,5	<<0,001	-5,9
США: - Горные районы (Адирондак и Катскил)	1980-е	25	<<0,001	-1,7	<<0,001	+0,7	<0,001	-1,3	0,775	+0,8
	1990-е	25	0,012	-0,9	<<0,001	-2,4	0,426	+0,1	<0,001	-4,5
- Средний запад	1980-е	34	0,023	-1,2	<0,001	+0,1	0,123	-0,9	<0,001	+1,5
	1990-е	34	<<0,001	-2,6	0,782	-0,0	<<0,001	-1,1	<<0,001	-2,8



Содержание нитратов в воде увеличивается в большинстве регионов, наиболее значимое нарастание прослеживалось в 80-е годы. Высокая скорость насыщения вод азотом наблюдалась в озерах двух районов – Адирондакских и Катскильских горах, а также в ряде водных объектов Центральной Европы. В 90-е годы тенденция в этих районах меняется на противоположную, но в других районах мира она практически не выражена, что может свидетельствовать о стабилизации ситуации с загрязнением вод нитратами.

Можно предположить, что вследствие снижения потока сильных анионов (сульфатов и нитратов) на водосборы должно прослеживаться сбалансированное к этим анионам небольшое снижение основных катионов и увеличение щелочности, которое можно считать признаком восстановления. Показано, что для большей части рассматриваемых водных объектов, как и предполагалось, характерно увеличение щелочности, которое наиболее выражено для вод Европы, Великобритании и Канады. Отсутствие тенденций роста щелочности и основных катионов в 80-е годы в Скандинавских странах [127], несмотря на значительное снижение выпадений кислотообразующих веществ в этот период, объясняется сложными процессами стабилизации, которые предшествуют восстановлению качества вод. Следует отметить, что в Великобритании положительный тренд восстановления щелочности вод отмечается на фоне отсутствия изменений концентрации сульфатов (не морского происхождения) и увеличения содержания нитратов при увеличении концентрации основных анионов. Эта территория служит примером влияния вариаций климата и в особенности увеличения переноса морских аэрозолей, сопоставимого с уменьшением эмиссии антропогенной серы.

Несмотря на существенное снижение содержания анионов сильных кислот в водах южной и центральной части штата Онтарио (Канады), Среднего запада и горных районов США, не выявлено тенденций в региональном восстановлении щелочности вод, ее значения или не меняются, или продолжают снижаться. Таким образом, в трех районах ожидаемое восстановление вод не происходит, несмотря на очевидный тренд снижения содержания концентрации сульфатов в поверхностных водах. Сходные тенденции были характерны и для Скандинавских стран в 80-е годы при снижении нагрузок кислот. Однако уже в 90-е годы восстановление вод (рН и щелочности) отчетливо проявилось. Положительная тенденция повышения щелочности в 90-е годы в Скандинавских странах могла быть реакцией на значительное сокращение уровня выпадения техногенной серы. За длительный период может происходить восстановление насыщенности почв обменными основаниями в результате превышения процессов естественного химического выветривания пород над их выщелачиванием сильными кислотами [198].

Неравномерность тенденций восстановления в различных странах при идентичных условиях снижения содержания сульфатов в воде связано с особенностями формирования вод

на водосборе. Поступление основных катионов с водосбора играет ведущую роль в формировании различий в процессе восстановления буферной емкости вод. В работе [171] представлены тренды показателей химического состава вод и их закисления за 10 лет для различных типов вод (таблица 6.3). Отметим, что в группы объединялись данные по водным объектам той же базы данных программы ICP-Water (1989-2000 гг.), в рамках которой ведется мониторинг на наиболее чувствительных к закислению озерах.

Таблица 6.3. Результаты анализа тренда показателей химического состава различных категорий поверхностных вод за 10-летний период (1989-1999) [171].

Категория	N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ANC	H <sup>+</sup>	Σкат	POB
ANC < 0 (мкг-экв/л)	27	-3,7 ***	-0,6 ***♦	+3,0 ***	-0,34 ***	-2,1 ***	+0,10 ***
0 < ANC < 50 (мкг-экв/л)	30	-2,0 ***	+0,0 **	+1,1 ***	-0,04 ***	-1,0 ***	+0,10 ***
ANC > 50 (мкг-экв/л)	38	-2,2 ***	-0,0 **♦	-1,1 ♦	-0,00 ***	-2,3 ***♦	+0,03 **
POB > 5 (мг/л)	23	-4,2 ***	-0,0	+3,0 ***	-0,03 **♦	-2,1 ***	+0,18 ***
POB < 5 (мг/л)	64	-2,0 ***	-0,0 ♦	+1,2 ***	-0,01 ***	-1,7 ***♦	+0,04 ***
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > 25%	26	-1,2 ***	+0,0 ♦	+0,9 **	-0,01 ***	-0,8 **♦	+0,02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> < 25%	69	-2,9 ***	-0,0 ♦	+1,4 ***♦	-0,02 ***♦	-2,1 ***♦	+0,08 ***
Залесенность > 15%	80	-2,5 ***	-0,0 *♦	+1,6 ***♦	-0,00 ***♦	-2,1 ***♦	+0,04 ***
Залесенность < 15%	13	-1,2 ***	+0,0 ♦	+1,9 **	-0,15 ***	-0,9 ***	+0,10 ***
Значительное содержание сульфатов	80	-2,9 ***	-0,0 ♦	+1,7 ***	-0,03 ***♦	-1,8 ***	+0,05 ***
Незначительное	15	+0,0	-0,0 ♦	-1,3	-0,00	-0,8	+0,05 *

\* - p < 0,05

\*\* - p < 0,01

\*\*\* - p < 0,001

♦ - тренд гетерогенный

Были выделены группы по степени закисления: кислые озера (ANC < 0); озера с низкой буферной емкостью (0 < ANC < 50); а также со средней буферной емкостью (ANC > 50). Закисленные системы показывают наибольшее снижение содержания сульфатов в последнем десятилетии и максимальный уклон восстановления ANC. Это свидетельствует о потенциале к восстановлению даже сильно закисленных озер. Для обеих групп характерно нарастание POB.

Высокогорные районы, где водосборы представлены слабо развитой растительностью и тонкими почвами, наиболее удобны для выявления реакций на глобальные изменения (в данном десятилетии – на снижение) загрязнения воздуха в короткие временные отрезки, поскольку сложные процессы в лесных почвах маскируют позитивные тенденции. Эта концепция подтверждается результатами сопоставления тенденций показателей химического состава вод для лесных и открытых высокогорных водосборов, который в последнем случае более выражен.

## 6.2. Восстановление озер

Международные усилия по снижению эмиссии кислотообразующих газов в последние десятилетия привели к снижению объемов выпадения кислот на водосборы в Европе и Северной Америке. В Европе в период с 1990 по 2004 гг. выбросы серы и азота снизились на 65% и 25% соответственно. Длительный период кислотной нагрузки мог привести к необратимым геохимическим изменениям, как на водосборе, так и в водоеме [192]. Вместе с тем, накоплено много научных фактов, что химический состав вод в последние десятилетия изменяется в ответ на снижение антропогенной нагрузки. Восстановление не означает простое возвращение озер к до-индустриальному состоянию. Под восстановлением качества вод понимается сложный процесс, происходящий на водосборе и в водоеме в результате уменьшения потока анионов сильных кислот, приводящий к повышению щелочности и увеличению кислотонейтрализующей способности вод. В этом контексте закисленные водные объекты стали восстанавливаться, что проявилось в снижении содержаний сульфатов и повышении кислотонейтрализующей способности вод [192].

Схематическое представление об изменении химического состава вод при снижении поступления антропогенных кислот дает рисунок 6.1. Увеличивается ANC за счет увеличения  $\text{HCO}_3^-$  и снижения  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^{3+}$ , при этом снижается насыщение вод обменными основаниями в соответствии с законами формирования растворов [101]. Вместе с тем, протекающие в природе процессы после длительной нагрузки кислотообразующих веществ не всегда укладываются в эту теоретическую схему.

Процесс восстановления закисленных водных систем различается между отдельными регионами, а внутри регионов в зависимости от ландшафтных характеристик водосборов и сопутствующих факторов. В случаях, если озера приурочены к гляциальным регионам с обнаженными породами, формирование вод которых обусловлено атмосферным выпадением,

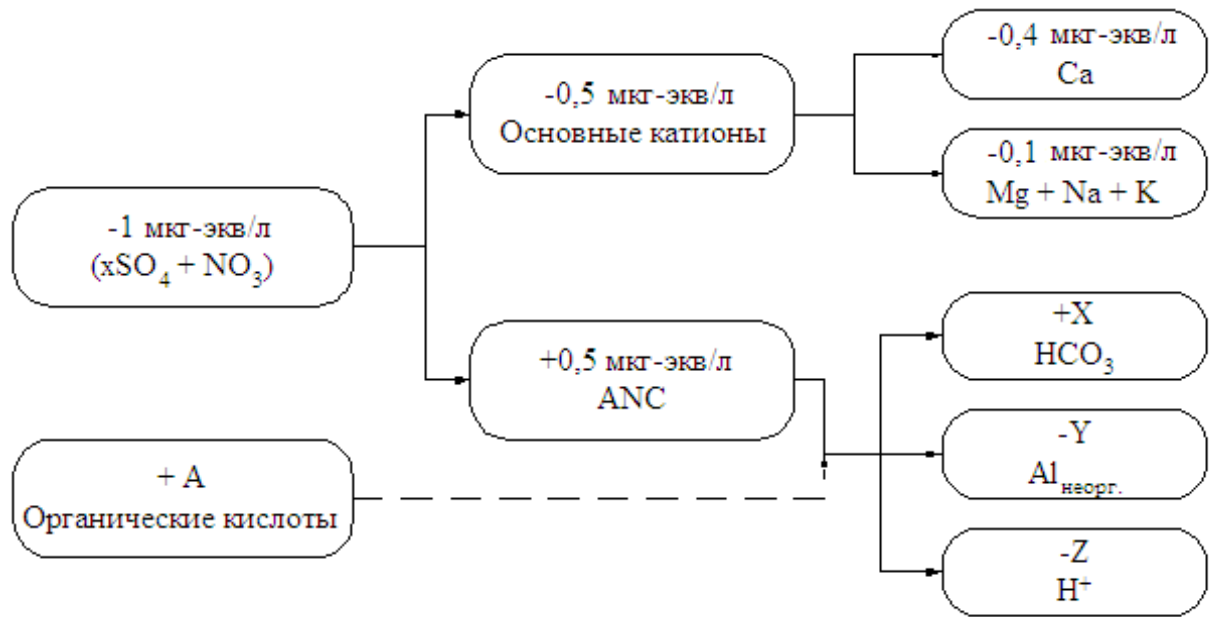


Рисунок 6.1. Схематическая иллюстрация изменений химического состава вод при сокращении нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы. Показаны средние значения изменений концентраций в воде при снижении поступления на 1 мкг-экв/л сильных кислот ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ ) [101].

то их восстановление будет проявляться более быстро. Примером может служить озеро Сторгама в южной Норвегии. В период с 1980 - 2001гг. годовое мокрое выпадение сульфатов снизилось с 1.1 до 0.35 г-S/м<sup>2</sup>год, концентрация сульфатов в осадках снизилась с 60 до 19 мкг-экв/л., в водах озера с 75 до 22 мкг-экв/л. Такое снижение потока сульфатов на водосбор привело к увеличению ANC, которое в 1980г. имело отрицательные значения (-46 мкг-экв/л), а к 2000 г. стало положительным (+2 мкг-экв/л), рН возросло с 4.49 до 4.81 и снизились содержания лабильного алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ) со 115 до 22 мкг/л [170].

Однако другие примеры показывают, что механизм восстановления достаточно сложен. Если на водосборе залегают старые почвы большой мощности, которые за длительный период являлись буферным барьером для кислот и претерпели изменения, восстановление будет медленным процессом и протекать нелинейно. В этих случаях обеднение почв обменными основаниями или круговорот серы в системе «водосбор-водоем» является причиной отсрочки восстановления. Многие скрытые факторы могут лежать в основе задержки восстановления. Например, в Германии снижение выпадения сульфатов не привело к понижению уровня их содержания в воде, что авторы объясняют десорбцией накопленных сульфатов в почвах и их поступлением в водные объекты [157]. В Англии в связи с увеличением осадков в последние годы и участвовавшими случаями штормовых ситуаций замедление процессов восстановления

вод в обедненных обменными основаниями почвах ученые объясняют «эффектом морских аэрозолей» [101], феномен которого был детально рассмотрен выше. В Северной Америке вследствие значительного снижения пылевой эмиссии и выпадений основных катионов (кальция и магния), которые происходят синхронно со снижением антропогенной нагрузки по сульфатам, приводит не только к задержке восстановления, но и к дальнейшему развитию процесса [121]. В работе [170] на основе обобщения данных мониторинга закисленных водных систем Европы показано крупномасштабное изменение химического состава вод в ответ на снижение выпадения кислотообразующих веществ и восстановление закисленных озер, которые протекают с различной интенсивностью.

На Кольском Севере, в последние десятилетия, значительно сократились выбросы сульфатов и соответственно – нагрузка кислотообразующих веществ на водосборы региона (рисунок 6.2). Резкое сокращение выбросов произошло к 1990 г., в начале 90-х годов – по причине экономического кризиса, в дальнейшем – отказа от плавки норильской руды с высоким содержанием серы и внедрением природоохранных технологий улавливания отходящих газов. Данные по изучению ответных изменений химического состава вод в регионе с 1990 г. прерывисты, но они позволяют выявить тенденции процесса восстановления. В таблице 6.4 представлено изменение основных показателей для 8 типов озер, на основе которых можно сделать заключение о процессах восстановления закисленных озер.

Рассмотрим изменение химического состава вод трех озер, расположенных вблизи выбросов плавильных комбинатов концерна «Никель», в ответ на снижение антропогенной эмиссии серы. Озеро Монче находится вблизи к-та Североникель и имеет достаточно большой водосбор. Содержания сульфатов в период 1990 – 2005 гг. снизились в 3 раза, содержания катионов снизились на ~30%. Увеличилась кислотонейтрализующая способность (ANC) вод (~на 30%). Если в 1990 г. критические нагрузки были превышены, то с 1995г. – превышений не наблюдается. Все показатели указывают на восстановление качества вод этого озера. Аналогичное протекание процесса восстановления отражает и озеро Кеудшеръур, имеющее меньший водосбор и расположенное на юг от комбината «Печенганикель». Хотя озеро из сульфатного класса восстановилось по анионному составу до гидрокарбонатного и критические нагрузки кислот в 2005г. были не превышены, щелочность вод в этом озере продолжает снижаться и, как следствие – ANC не восстанавливается, что свидетельствует о замедлении процессов восстановления. Еще более отстает восстановление озера с малым водосбором (озеро без названия, площадью 0.06 км<sup>2</sup>). Несмотря на снижение содержания сульфатов в воде почти в 2 раза критические нагрузки превышены. Вместе с тем обозначилась тенденция увеличения pH, щелочности и ANC. Эти три примера показывают, что вблизи выбросов плавильных

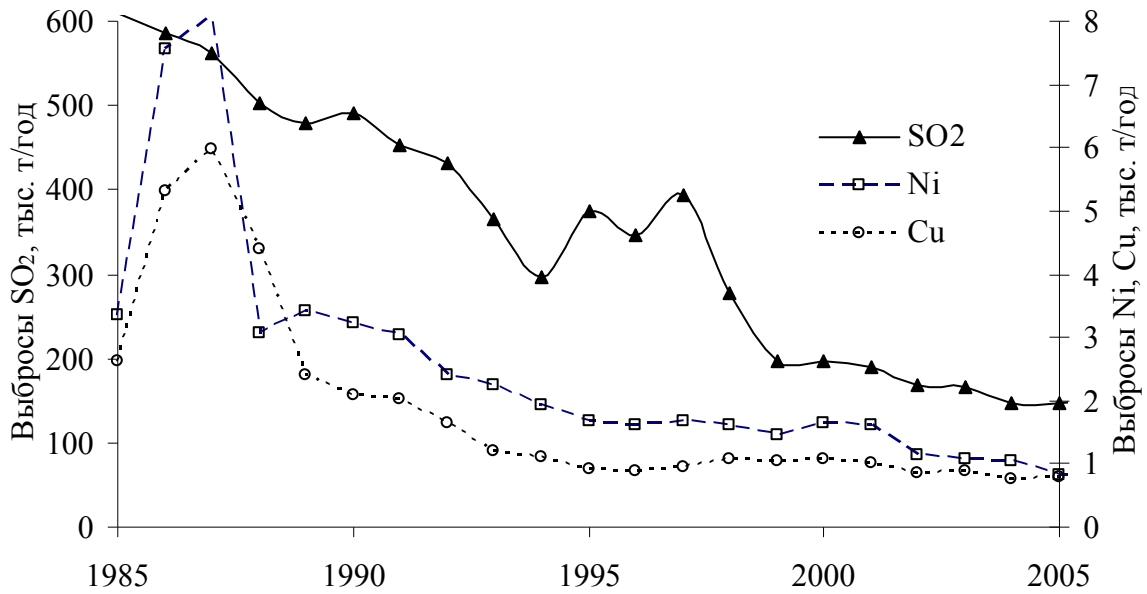


Рисунок 6.2. Снижение выбросов диоксида серы, никеля и меди комбинатами концерна «Никель» на Кольском Севере.

комбинатов изменение химического состава вод происходит существенно в ответ на снижение выбросов кислотообразующих газов. Снижение содержания основных катионов обусловлено, прежде всего, уменьшением пылевой эмиссии в этой зоне, что как в случае с озерами в Садбери (Канадские медно-никелевые плавильни), не позволяет восстановиться кислотнейтрализующей способности вод и замедляет процесс восстановления [121].

Процессы восстановления озер в зоне от 30 до 100 км от плавильных цехов протекают по другому. Мы остановились на характеристике 5 озер, отличающихся по литологическим условиям водосбора и морфометрии. Озеро Светлое, расположенное в гранито-гнейсовых формациях, по всем критериям крайне уязвимо к кислотным нагрузкам. Несмотря на снижение содержаний сульфатов в воде почти в три раза, ANC остается очень низкой и CL сохраняют отрицательные значения. Этот феномен отсрочки закисления объясняется пропорциональным к снижению содержаний сульфатов, сокращением потока основных катионов, как следствие снижения интенсивности выщелачивания катионов сильными кислотами, что хорошо согласуется с рассмотренной выше схемой [101]. Аналогично протекают процессы в озере Глубоком и другом небольшом закисленном озере. Содержание в воде этих озер сульфатов снизилось на 30%, пропорционально уменьшилось на ~30% и содержание катионов. Для данного типа уязвимых озер с нулевой или очень низкой щелочностью существующая нагрузка сульфатов достаточна, чтобы критические нагрузки были превышены, и период

Таблица 6.4. Основные гидрохимические показатели восстановления озер после снижения кислотной нагрузки на водосборы.

	Год	рН	Alk	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> *	A <sup>n-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Alk	Σкат	ANC	CL	CLex	Al
			мкг-экв/л				(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мкг-экв/л		мг-экв/м <sup>2</sup> Год		мкг/л
<30 км от плавилен												
оз. б/названия	1995	5,65	16	253	20,0	0,07	0,06	447	47	49,4	124,2	64
лесотундра, сланцы,	2000	5,86	20	185	15,3	0,07	0,10	317	15	39,5	90,6	145
Фоз=0,06 км <sup>2</sup> , Фвод=1,3 км <sup>2</sup>	2005	6,24	73	158	22,8	0,07	0,43	383	86	70,0	43,0	178
оз. Кеудшерьяур	1990	6,39	128	168	18,9	0,00	0,73	329	84	65,3	48,1	16
тайга, базальты	1995	6,55	75	68	26,4	0,14	1,02	221	99	57,6	-4,5	24
Фоз=4,7 км <sup>2</sup> , Фвод=10,3 км <sup>2</sup>	2000	6,53	66	54	26,9	0,07	1,14	195	95	51,2	-6,9	39
	2005	6,19	60	45	36,0	0,07	1,19	183	81	40,4	-1,1	41
оз. Монче	1990	7,10	133	182	9,5	0,21	0,71	334	96	61,3	45,6	6
тайга, джеспелиты,	1995	6,90	135	98	9,8	0,79	1,32	289	152	80,3	-17,4	92
трапловые базальты,	2000	6,95	126	78	13,2	0,21	1,54	241	130	66,7	-14,0	27
Фоз=38,6 км <sup>2</sup> , Фвод=590 км <sup>2</sup>	2005	6,57	141	67	9,4	0,07	1,98	256	147	72,7	-25,7	25
>30 км от плавилен												
оз. Светлое	1992	4,32	0	69	40,1	0,50	0	144	-15	-1,1	44,2	144
тайга, гранитогнейсы,	1995	4,66	0	45	8,5	0,07	0	68	-21	-11,7	43,8	135
Фоз=0,29 км <sup>2</sup> , Фвод=1,8 км <sup>2</sup>	1998	4,87	0	33	7,8	0,07	0	49	-14	-13,1	40,1	65
	2005	4,78	0	23	25,6	0,07	0	63	-5	-13,7	36,1	160
оз. б/названия	1995	4,65	0	30	70,4	0,43	0	183	30	4,7	23,3	41
тайга, диориты,	2000	4,85	0	27	70,4	0,50	0	149	41	8,9	17,2	165
Фоз=0,05 км <sup>2</sup> , Фвод=0,8 км <sup>2</sup>	2005	4,74	0	20	70,3	0,21	0	157	45	7,8	14,8	208
оз. Курозеро	1995	6,53	164	72	60,6	2,43	2,13	347	239	130,5	-78,9	160
тайга, сланцы,	2000	6,63	100	45	41,6	0,14	2,10	207	139	67,7	-30,7	165
Фоз=0,96 км <sup>2</sup> , Фвод=8,5 км <sup>2</sup>	2005	6,75	143	35	24,6	0,07	3,81	217	157	74,3	-43,0	52
оз. Курасьярви	1995	6,52	68	82	14,5	0,14	0,71	312	84	56,3	8,0	16
тундра, сланцы,	2000	6,82	86	72	16,5	0,07	1,01	315	103	64,2	-6,4	39
Фоз=0,32 км <sup>2</sup> , Фвод=17,3 км <sup>2</sup>	2005	6,62	87	52	19,6	0,07	1,27	322	99	55,4	-10,1	43
оз. Глубокое	1992	5,90	13	75	8,3	0,36	0,16	137	16	11,9	32,7	38
тайга, гранитогнейсы,	1995	5,73	9	57	6,5	0,07	0,15	97	14	5,9	30,8	7
Фоз=1,7 км <sup>2</sup> , Фвод=99,2 км <sup>2</sup>	1998	6,05	13	56	3,0	0,07	0,22	92	11	4,5	31,6	3,5
	2005	5,80	6	50	3,6	0,07	0,11	92	12	3,1	30,7	10

восстановления озер был очень длительным. В других двух типах озер с более высокими природными буферными свойствами повысилась доля гидрокарбонатов в ионной композиции, снизились показатели критических нагрузок. Протекающие изменения химического состава вод в зоне влияния плавильных комбинатов концерна «Никель» аналогичны таковым в Садбери вокруг Канадских медно-никелевых плавлен [126]. Общей чертой является снижение сульфатов и основных катионов, а также, в большинстве случаев – показателей критических нагрузок и их превышений. Восстановление pH, щелочности и ANC не всегда однозначно – зависит как от природных характеристик озера, а также степени удаленности и существующей нагрузки по сульфатам. Для уязвимых озер с низкой щелочностью процессы замедлены вследствие пропорционального к сульфатам снижения потока катионов с водосбора, для озер с более высокой буферной способностью восстановление происходит более быстро. Следует отметить, что в ряде озер (в 6 из рассмотренных 8) наблюдается увеличение содержания алюминия в воде, более значимо - в наиболее малых трех озерах (площадью 0.05-0.06 м<sup>2</sup>). Повышение содержания алюминия не согласуется со схемой восстановления озер по [101]. Можно предположить, что алюминий вовлекается в миграционные потоки органическим анионом.

Данные по моделированию [192] с учетом планов по сокращению эмиссии кислотообразующих агентов и влияния возможного потепления климата на химический состав вод выявили 4 возможных фактора, которые могут влиять на процессы восстановления закисленных озер: 1) увеличение частоты и масштаба влияния «эффектов морских аэрозолей в связи с участвовавшими случаями дождей и штормовых ситуаций в прибрежных зонах; 2) увеличение частоты и серьезности засухи в засушливых регионах; 3) ускорение круговорота органического углерода в наземных и водных экосистемах; 4) повышение скорости минерализации органического вещества и высвобождение азота. Таким образом, ряд факторов влияет на процесс восстановления, вызывая их отсрочку, в частности изменение насыщения катионами водосбора за период длительной нагрузки кислот и накопление сульфатов, снижение выпадения катионов за счет сокращения пылевой эмиссии, а также климатические вариации в последние годы.

### **6.3. Тенденции долговременных изменений химического состава вод на Кольском Севере**

Несмотря на то, что в ряде регионов России велись наблюдения с середины прошлого столетия, а в отдельных – с 20-30-х годов, доступность к исходным данным, получаемым в



системе ГИДРОМЕТ, как отмечалось выше, в настоящее время проблематична. Поэтому, в данной работе мы приводим результаты 15-ти летних исследований авторского коллектива на модельном регионе – Кольском Севере (с 1990 г.). Во временном интервале длительное аэротехногенное загрязнение (до 90-х годов) водосборов кислотообразующими, металлами, органическими токсичными веществами и биогенными элементами привело к изменениям химического состава вод в следующем направлении [46]: увеличилась концентрация сульфатов и нитратов; снизилась щелочность и кислотонейтрализующая способность вод; изменилось насыщение вод основными катионами; изменилось содержание органического вещества; увеличилось содержание ионных форм металлов; появились токсичные вещества и элементы.

В последние годы наметилась тенденция снижения эмиссии кислотообразующих веществ и тяжелых металлов на водосборы (рисунок 6.3). Это привело к снижению содержаний никеля, меди и сульфатов в водах суши, особенно сильно по сравнению с 1990 г. (рисунок 6.3). Средняя концентрация никеля (медиана) в последние десять лет находится в пределах 1 мкг/л и ниже (рисунок 6.3), что соответствует региональному уровню. Содержание меди также в среднем снизилось. Однако сохраняются озера, в которых концентрации никеля и меди очень высоки (более 10 мкг/л). Особенно значительно снизились концентрации сульфатов, никеля и меди с 1990 г. к 1995 г. ~ в 2 раза в зоне воздействия (<80 км от комбинатов) (таблица 6.5), а в зоне >80 км от комбинатов снизились до фоновых значений – 42 мкг-экв/л, 0.9 и 0.8 мкг/л по сульфатам, никелю и меди соответственно, определенных в [51]. При этом к 2005 г. по сравнению с 2000 г. возросли концентрации никеля и меди, что может быть следствием активизации работы плавильных цехов после периода застоя.

В некоторых водных системах содержание катионов увеличилось, но в большинстве снизилось, несмотря на снижение содержаний сульфатов (рисунок 6.4), содержание катионов продолжает снижаться, что коррелируется с данными в научной литературе. Первый феномен может объясняться компенсационным снижением потока катионов с водосбора, которое наблюдалось в 80-х годах на Кольском Севере: сильные кислоты (в условиях высокого уровня выпадения сульфатов) вовлекают в транспортные потоки и катионы [145]. Второй феномен продолжающегося снижения содержаний основных катионов в воде может быть объяснен двумя механизмами: 1) снижением уровня пылевой эмиссии и соответственно – выпадения основных катионов на водосборы; 2) истощением насыщения почв водосбора обменными основаниями за период длительных кислотных нагрузок. Последний механизм отсроченных последствий длительного периода воздействия кислотных выпадений наиболее вероятен.

Таблица 6.5. Динамика показателей химического состава вод, а также критические нагрузки и их превышение в озерах Кольского Севера по годам.

Годы		$\chi$	$\Sigma$ кат.	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	Alk	$\text{NO}_3^-$	$\text{A}^{n-}$	ANC	CL	CLex
		мкСм/см	МКГ-ЭКВ/л											МГ-ЭКВ/м <sup>2</sup> год	
<80 км от комбинатов															
1990	медиана	<b>35</b>	<b>329</b>	<b>135</b>	<b>75</b>	<b>121</b>	<b>10</b>	<b>150</b>	<b>80</b>	<b>128</b>	<b>0,07</b>	<b>7.8</b>	<b>96</b>	<b>59</b>	<b>21</b>
	мин.	25	199	65	44	45	5	55	34	70	0,00	1.0	-35	0	-482
	макс.	136	1265	569	358	304	34	750	176	366	12,42	18.9	402	966	103
1995	медиана	<b>33</b>	<b>308</b>	<b>126</b>	<b>77</b>	<b>99</b>	<b>11</b>	<b>91</b>	<b>77</b>	<b>117</b>	<b>0,18</b>	<b>21.3</b>	<b>151</b>	<b>83</b>	<b>0</b>
	мин.	17	121	24	26	40	2	31	26	0	0,00	4.6	24	0	-257
	макс.	106	1062	363	186	522	68	371	310	639	22,84	70.4	647	339	129
2000	медиана	<b>29</b>	<b>267</b>	<b>100</b>	<b>73</b>	<b>80</b>	<b>11</b>	<b>76</b>	<b>52</b>	<b>126</b>	<b>0,14</b>	<b>21.0</b>	<b>130</b>	<b>75</b>	<b>-14</b>
	мин.	14	110	25	25	40	3	21	18	0	0,07	5.5	15	6	-268
	макс.	97	1005	337	193	450	64	369	169	694	14,06	70.4	681	335	99
2005	медиана	<b>30</b>	<b>284</b>	<b>106</b>	<b>64</b>	<b>81</b>	<b>10</b>	<b>68</b>	<b>65</b>	<b>116</b>	<b>0,07</b>	<b>22.8</b>	<b>134</b>	<b>71</b>	<b>-9</b>
	мин.	14	96	12	16	37	1	27	19	0	0,07	3.6	0	-12	-250
	макс.	91	918	385	164	443	58	350	170	636	1,21	77.1	641	308	66
>80 км от комбинатов															
1990	медиана	<b>32</b>	<b>276</b>	<b>89</b>	<b>60</b>	<b>110</b>	<b>12</b>	<b>75</b>	<b>42</b>	<b>110</b>	<b>0,57</b>	<b>16.1</b>	<b>85</b>	<b>44</b>	<b>9</b>
	мин.	17	137	28	19	42	5	29	25	0	0,07	4.3	-57	-7	-152
	макс.	50	513	297	138	201	41	254	190	435	5,50	53.2	421	189	129
1995	медиана	<b>29</b>	<b>281</b>	<b>103</b>	<b>59</b>	<b>77</b>	<b>9</b>	<b>54</b>	<b>30</b>	<b>119</b>	<b>0,14</b>	<b>22.1</b>	<b>148</b>	<b>63</b>	<b>-29</b>
	мин.	8	57	10	7	17	3	17	14	0	0,00	3.3	-21	-17	-205
	макс.	74	717	390	157	380	54	121	278	503	17,85	67.4	549	244	44
2000	медиана	<b>27</b>	<b>259</b>	<b>80</b>	<b>58</b>	<b>81</b>	<b>11</b>	<b>49</b>	<b>29</b>	<b>112</b>	<b>0,21</b>	<b>22.9</b>	<b>134</b>	<b>62</b>	<b>-32</b>
	мин.	8	49	6	6	18	2	13	7	0	0,07	1.0	-14	-13	-236
	макс.	63	646	365	280	348	52	83	325	538	16,63	67.0	526	281	40
2005	медиана	<b>30</b>	<b>280</b>	<b>96</b>	<b>55</b>	<b>81</b>	<b>9</b>	<b>43</b>	<b>33</b>	<b>102</b>	<b>0,07</b>	<b>27.3</b>	<b>128</b>	<b>57</b>	<b>-29</b>
	мин.	7	53	6	5	19	2	15	11	0	0,07	3.6	-11	-14	-226
	макс.	89	953	398	430	414	61	86	434	839	11,42	88.9	842	253	36

Таблица 6.5 Продолжение.

Годы		рН	A <sup>n-</sup>	ТОС	Цветность	Ni	Cu	Al	Fe	Mn
				мгС/л	°Pt-Со	мкг/л				
<80 км от комбинатов										
1990	медиана	<b>6.76</b>	<b>7.8</b>	<b>3.3</b>	<b>33</b>	<b>11.0</b>	<b>4.1</b>	<b>40</b>	<b>64</b>	<b>2.1</b>
	мин.	6.39	1.0	1.6	22	0.0	0.0	6	23	0.5
	макс.	7.29	18.9	5.4	58	64.9	29.0	72	77	7.0
1995	медиана	<b>6.70</b>	<b>21.3</b>	<b>5.8</b>	<b>54</b>	<b>5.5</b>	<b>2.7</b>	<b>24</b>	<b>80</b>	<b>4.0</b>
	мин.	4.56	4.6	2.6	14	0.1	0.6	4	16	0.7
	макс.	7.30	70.4	15.1	185	98.0	14.1	165	800	35.0
2000	медиана	<b>6.84</b>	<b>21.0</b>	<b>5.8</b>	<b>26</b>	<b>3.1</b>	<b>1.9</b>	<b>35</b>	<b>60</b>	<b>2.4</b>
	мин.	4.77	5.5	2.8	6	0.0	0.4	15	10	0.6
	макс.	7.34	70.4	15.1	102	96.0	12.0	186	340	13.5
2005	медиана	<b>6.55</b>	<b>22.8</b>	<b>6.1</b>	<b>26</b>	<b>4.5</b>	<b>2.9</b>	<b>38</b>	<b>104</b>	<b>6.5</b>
	мин.	4.49	3.6	2.4	0	0.7	0.7	10	22	1.2
	макс.	6.94	77.1	16.5	98	110	10.0	346	293	44.4
>80 км от комбинатов										
1990	медиана	<b>6.67</b>	<b>16.1</b>	<b>4.9</b>	<b>44</b>	<b>1.6</b>	<b>2.5</b>	<b>49</b>	<b>51</b>	<b>2.5</b>
	мин.	4.32	4.3	2.6	0	0.0	1.0	9	17	0.5
	макс.	7.27	53.2	11.7	168	11.3	9.0	149	150	39.0
1995	медиана	<b>6.67</b>	<b>22.1</b>	<b>6.0</b>	<b>42</b>	<b>0.5</b>	<b>0.5</b>	<b>38</b>	<b>37</b>	<b>2.0</b>
	мин.	4.64	3.3	2.3	1	0.1	0.1	3	4	0.2
	макс.	7.59	67.4	14.5	165	4.3	2.5	215	650	36.0
2000	медиана	<b>6.79</b>	<b>22.9</b>	<b>6.1</b>	<b>24</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>45</b>	<b>44</b>	<b>2.3</b>
	мин.	4.85	1.0	1.6	0	0.0	0.2	4	3	0.2
	макс.	7.45	67.0	14.5	105	2.8	1.7	1010	1450	37.8
2005	медиана	<b>6.41</b>	<b>27.3</b>	<b>6.9</b>	<b>27</b>	<b>0.9</b>	<b>0.7</b>	<b>60</b>	<b>79</b>	<b>3.5</b>
	мин.	4.78	3.6	2.4	0	0.2	0.3	10	5	0.6
	макс.	7.12	88.9	19.0	125	4.4	2.7	808	3160	93.2

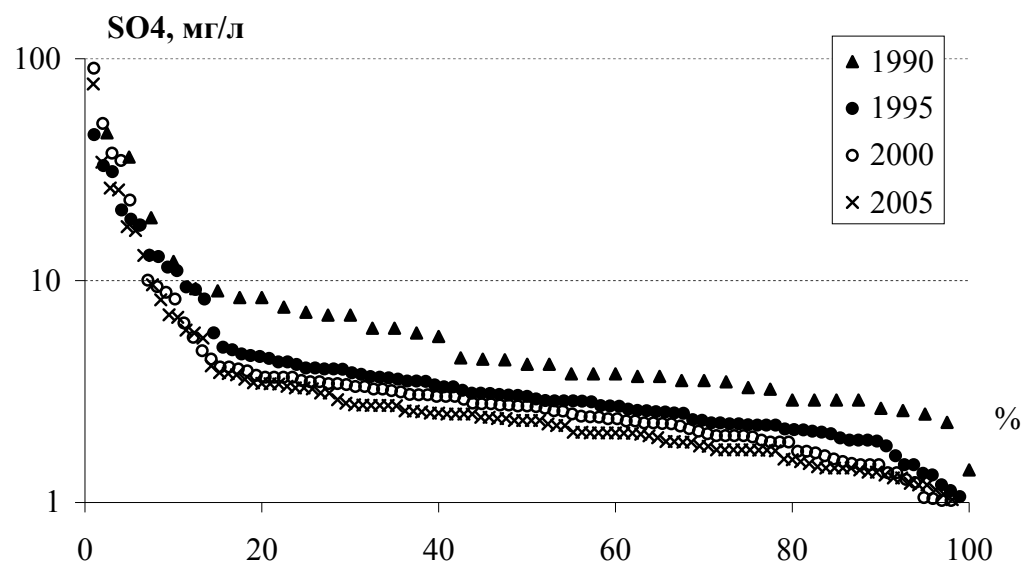
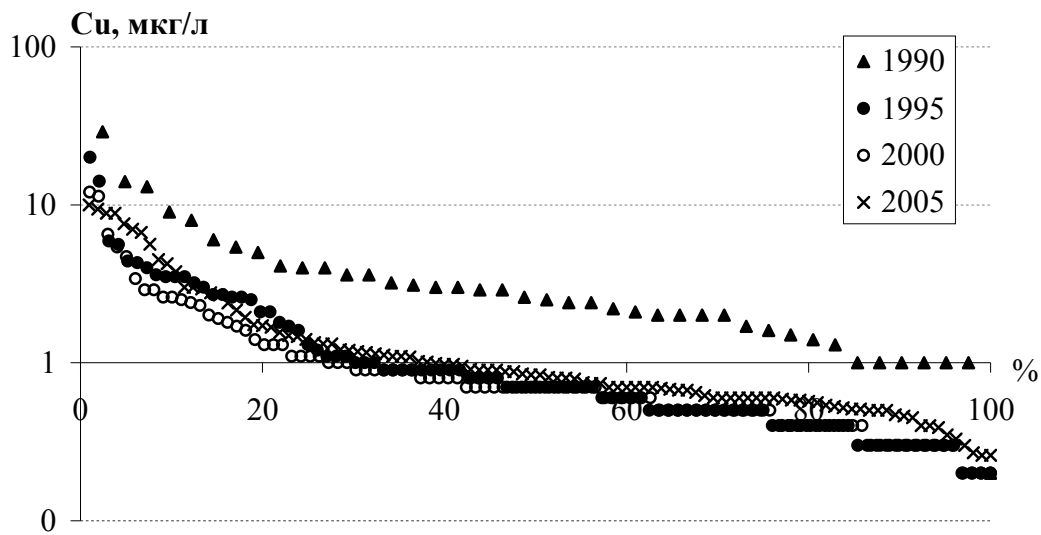
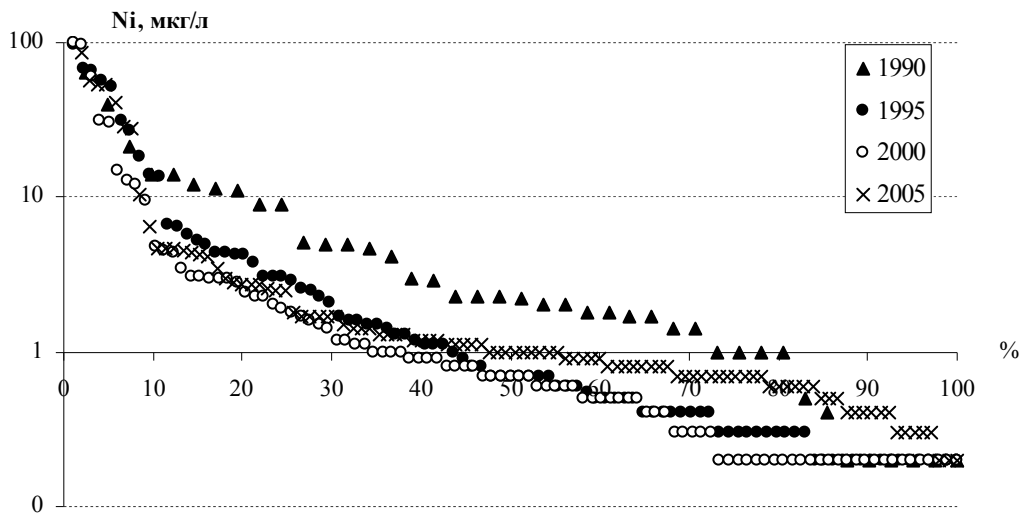


Рисунок 6.3. Распределение концентраций сульфатов, никеля и меди (по накопленным процентам в возрастающем порядке) в воде ~100 озер в многолетнем ряду наблюдений: периоды 1990, 1995, 2000 и 2005 гг.

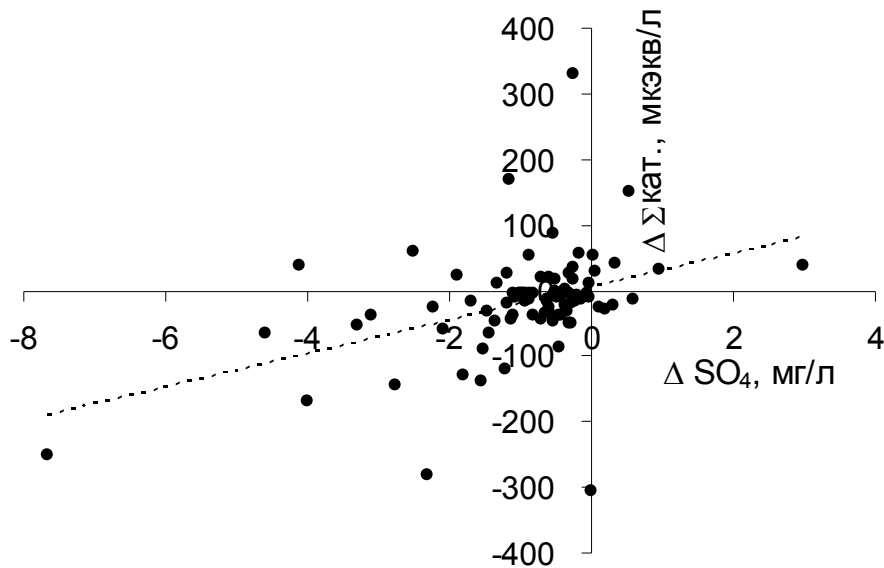


Рисунок 6.4. Тенденция изменений в значениях суммы катионов ( $\Delta\Sigma\text{кат.}$ ) и концентрацией сульфатов ( $\Delta\text{SO}_4^{2-}$ ) в водах ~100 озер в 2005 г. по сравнению с 1995 г.

Снижение содержания основных катионов в воде озер в период снижения антропогенных нагрузок зафиксировано в Европе и Северной Америке [171, 178, 182]. Содержание основных катионов в воде озер в зоне воздействия комбинатов снизилось к 1995 г и особенно к 2000 г. и стабилизировалось лишь в 2005 г. (таблица 6.5), что может говорить о восстановлении насыщенности почв обменными основаниями, тогда как на региональном уровне компенсационного снижения к 1995 г не происходило, а колебания их содержания, возможно, связано и с климатическими изменениями (интенсивности декомпозиции опада листвы). Таким образом, рост буферных свойств вод (кислотонейтрализующей способности ANC) происходит только за счет снижения воздействия сильных кислот (сульфатов). За 15-летний период снижения объемов выпадения кислот на водосборы произошло улучшение качества вод по показателям критических нагрузок и их превышений (таблица 6.5), что свидетельствует о тенденции к восстановлению буферных свойств вод. Так в зоне воздействия (<80 км от комбинатов) в 1990 г. критические нагрузки были превышены у 77% озер, 1995 г. – 50%, 2000 г. – 39%, 2005 г. – 44%, тогда как на региональном уровне (>80 км от комбинатов) в 1990 г. критические нагрузки были превышены у 54% озер, 1995 г. – 30%, 2000 г. – 24%, 2005 г. – 28%. Восстановление качества вод на уязвимых водосборах Кольского Севера происходит достаточно медленно.

Однако термин «восстановление» не характеризует те процессы, которые развиваются в водах суши за последние 15 лет. Увеличения щелочности, как признака восстановления, не наблюдается, как, например, на Среднем западе США и в 80-е годы в Скандинавии [178]. В большинстве озер отмечается тенденция снижения pH вод, а также увеличение содержания

органического аниона (рисунок 6.5) и ионная композиция претерпела наибольшие изменения именно в анионном составе (снижении доли сульфатов и увеличении доли органических кислот) как в зоне воздействия комбинатов, так и на общем региональном уровне (рисунок 6.6). Как известно, значение pH определяется не только анионами неорганических кислот, но и органических. Очевидно, что усилился вынос органического вещества в водные системы за последние 15 лет, что подтверждают приведенные данные и примеры в научной литературе [147, 171]. Возможно, это связано с потеплением климата, повышенные температуры и

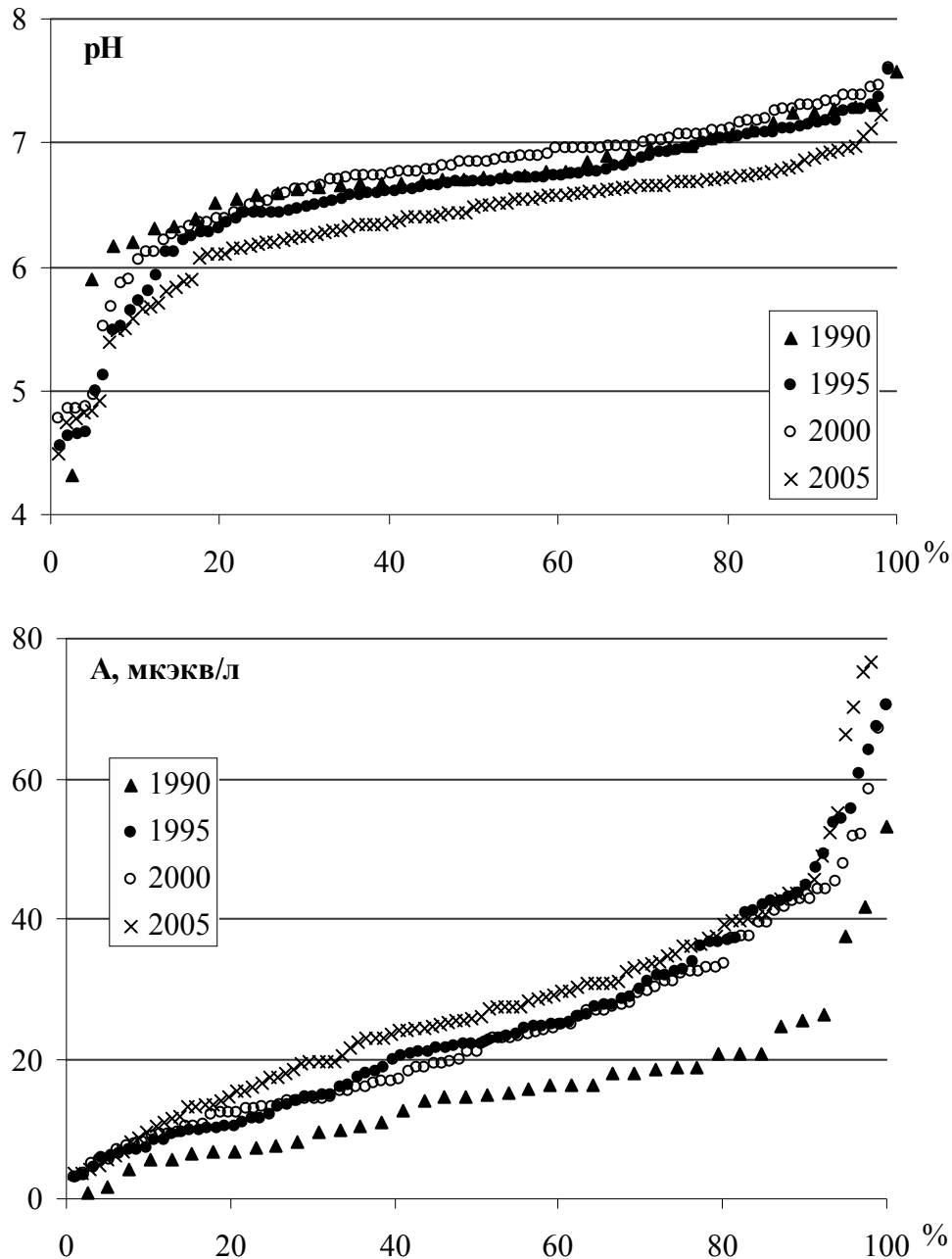


Рисунок 6.5. Распределение значений pH и содержания органического аниона (по накопленным процентам в возрастающем порядке) в воде ~100 озер в многолетнем ряду наблюдений: периоды 1990, 1995, 2000 и 2005 гг.

повышенная влажность почв могут способствовать ускоренной декомпозиции опада листвы и вымывания органических кислот в водотоки. Возможно, со сложными процессами ответных реакций в системе «водоем-водосбор» на снижение выпадения кислот.

Рассмотрим взаимозависимое изменение химической композиции вод. В ряде водных систем продолжается снижение рН, которое контролируется увеличением органического аниона (рисунок 6.7). Снижение рН в этих озерах способствует выщелачиванию алюминия, который поступает в водные системы с органическим анионом (рисунок 6.8).

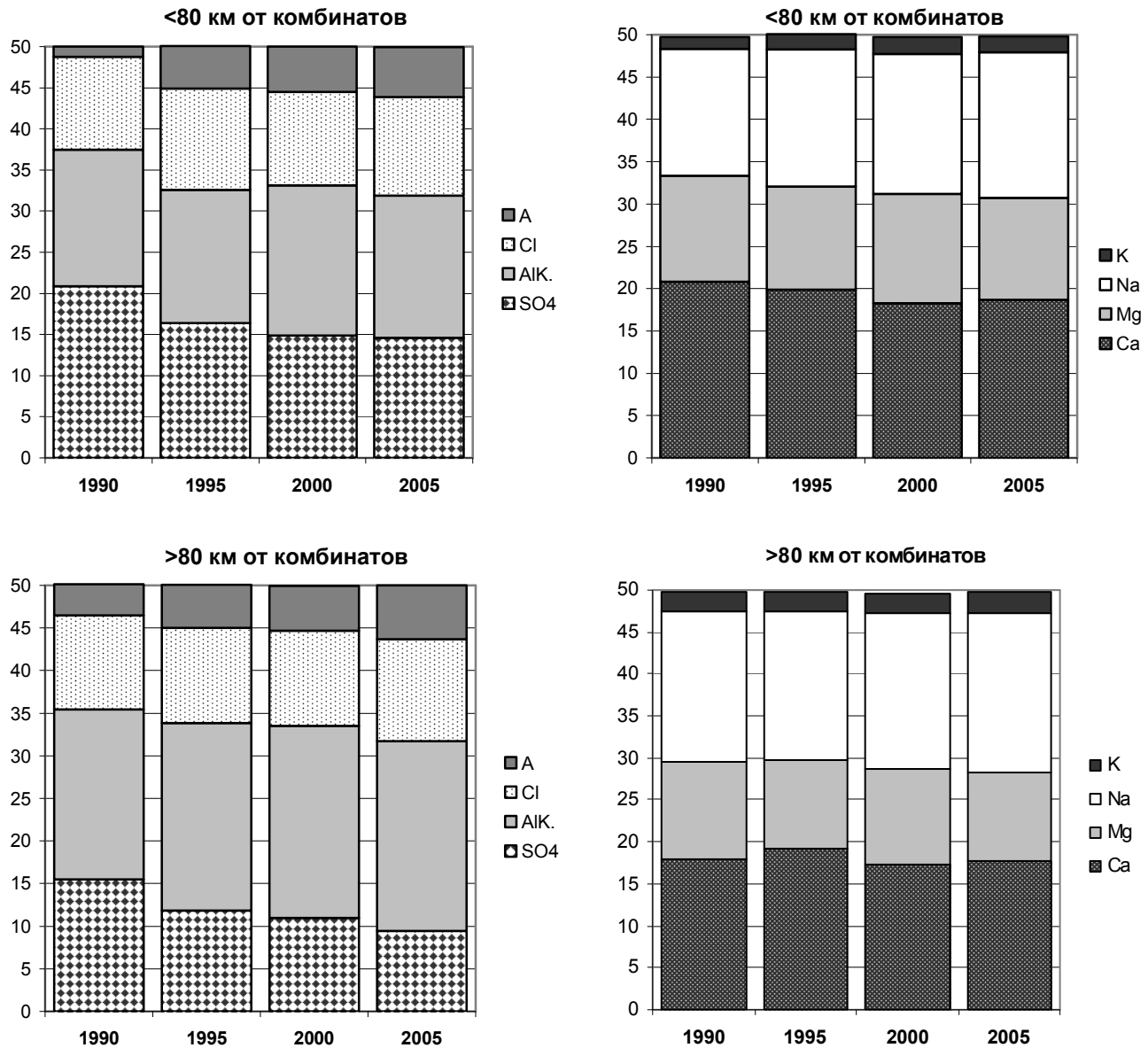


Рисунок 6.6. Ионная композиция вод ~100 озер Кольского севера в многолетнем ряду наблюдений: периоды 1990, 1995, 2000 и 2005 гг.

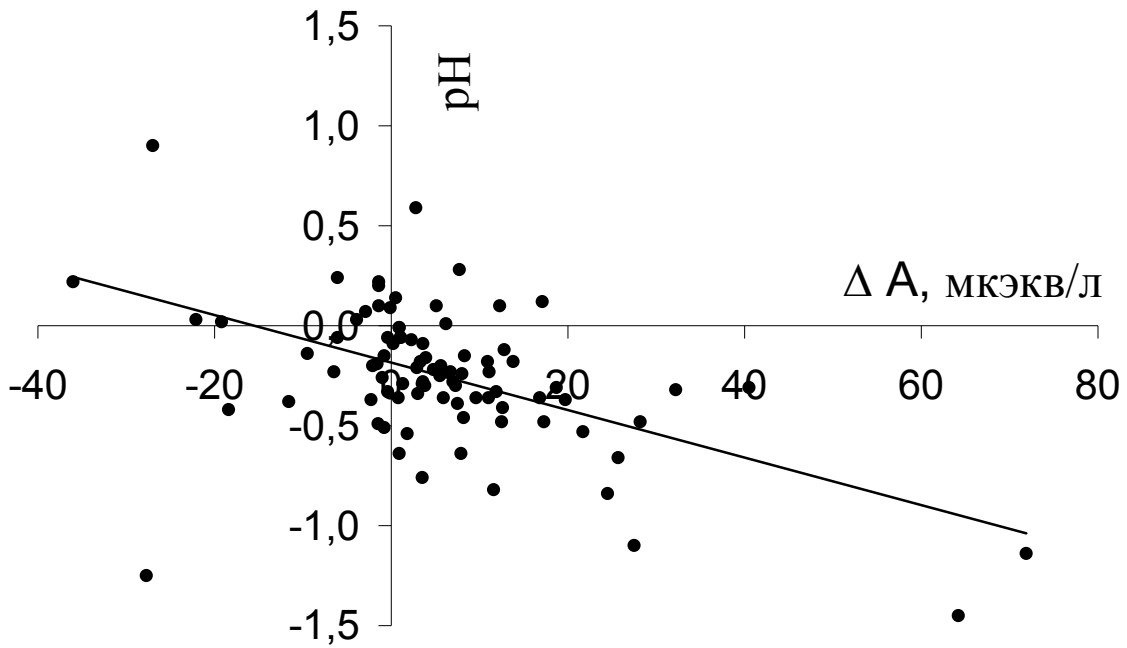


Рисунок 6.7. Тенденция изменений в значениях кислотно-щелочного баланса ( $\Delta\text{pH}$ ) и органического аниона ( $\Delta\text{A}^-$ ) в водах ~100 озер в 2005 г. по сравнению с 1995 г.

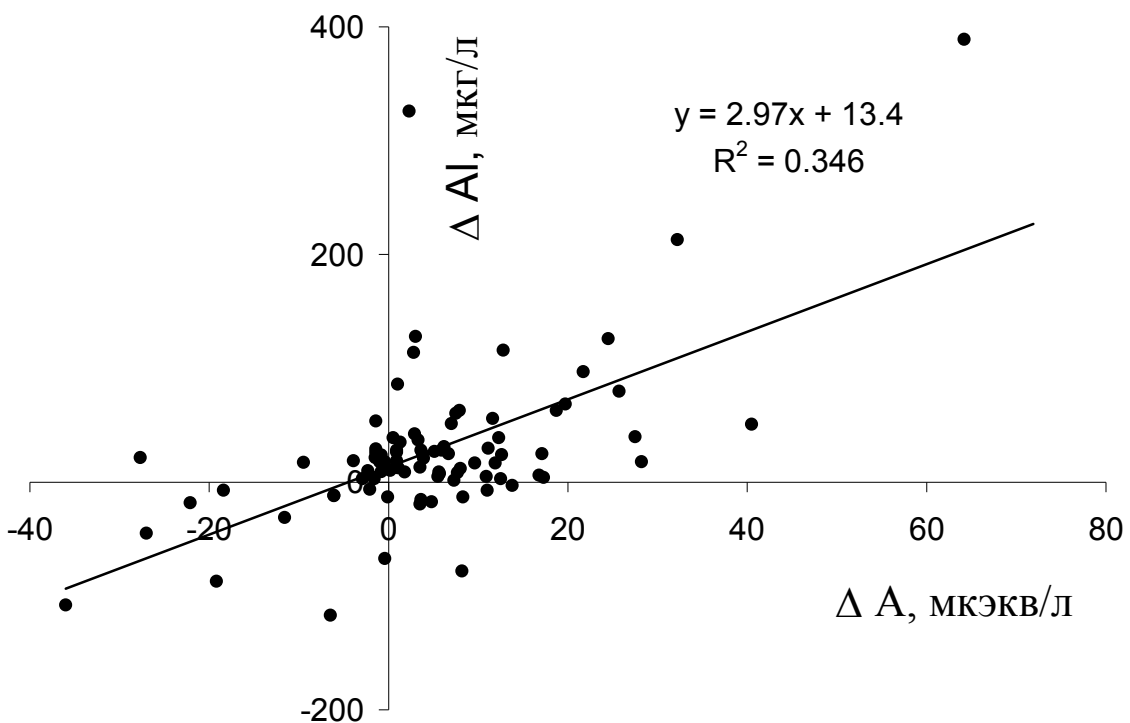


Рисунок 6.8. Зависимость между изменениями концентраций алюминия ( $\Delta\text{Al}$ ) и органического аниона ( $\Delta\text{A}^-$ ) в водах ~100 озер в 2005 г. по сравнению с 1995 г.



Как говорилось в главе 2 установленным фактом является глобальное повышение температуры, наблюдаемое в последние десятилетия [93]. За последнее тридцатилетие отмечается рост положительных аномалий температур на  $0,5^{\circ}\text{C}$  как по земному шару, так и для северного полушария в частности [85]. За период 1976-2006 гг. среднее потепление по России достигло  $1,33^{\circ}\text{C}$  [57].

Влияние потепления климата проявляется, во-первых, в увеличении органических кислот, причем легкоминерализуемой его фракции при снижении цветности вод (таблица 6.5). Во-вторых, выявлена отчетливая тенденция нарастания содержаний фосфора в водах Кольского Севера. Следует отметить, что проблеме эвтрофирования вод не уделяется должного внимания в исследованиях АМАР [80], поскольку воды арктического бассейна являются в основе олиготрофными. Низкие температуры воды и высокий промывной режим ограничивают развитие этого процесса, как отмечалось в предшествующем разделе. Вместе с тем, за последние 2 десятилетия произошло увеличение содержаний фосфора (по данным для 100 озер), в зоне тундры и лесотундры более чем в 3 раза, в зоне северной тайги – в 1,5 раза (рисунок 6.9), что свидетельствует о глобальном обогащении вод биогенными элементами, при этом количество озер низкого трофического статуса (ультраолиготрофные и олиготрофные) снижается, более высокого трофического статуса (мезотрофные и эвтрофные) повышается как в тундре и лесотундре, так и в тайге (рисунок 6.10).

Загрязнение вод металлами, как следствие аэротехногенного загрязнения от Кольских плавильных, сопряжено снижается с содержаниями сульфатов (рисунок 6.11). Однако в условиях повышения выноса органического вещества в водах озер отмечается и нарастание содержания меди как следствие вовлечения его в транспортные потоки с водосбора.

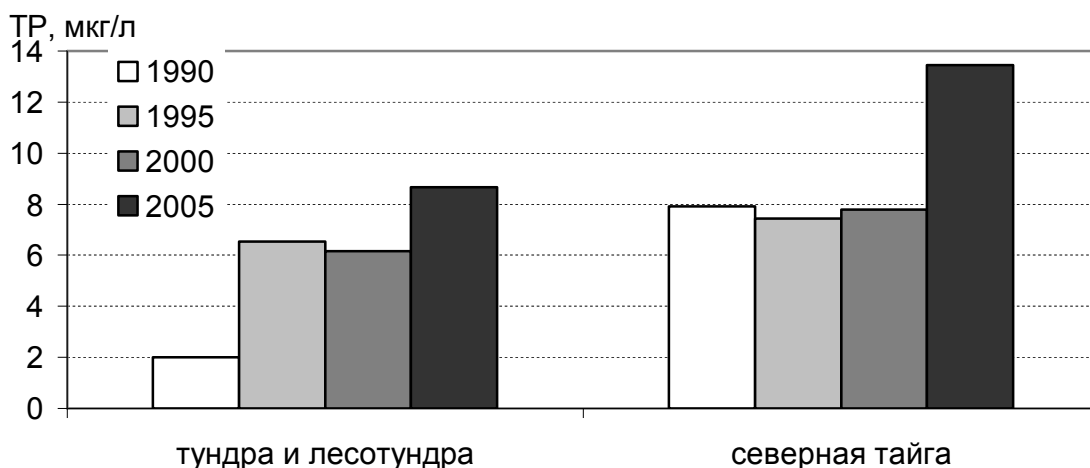


Рисунок 6.9. Содержания общего фосфора с 1990 по 2005 гг. в озерах тундры, лесотундры и северной тайги, не подверженных прямому влиянию антропогенной деятельности (по данным ~100 обследованных озер на Кольском Севере).

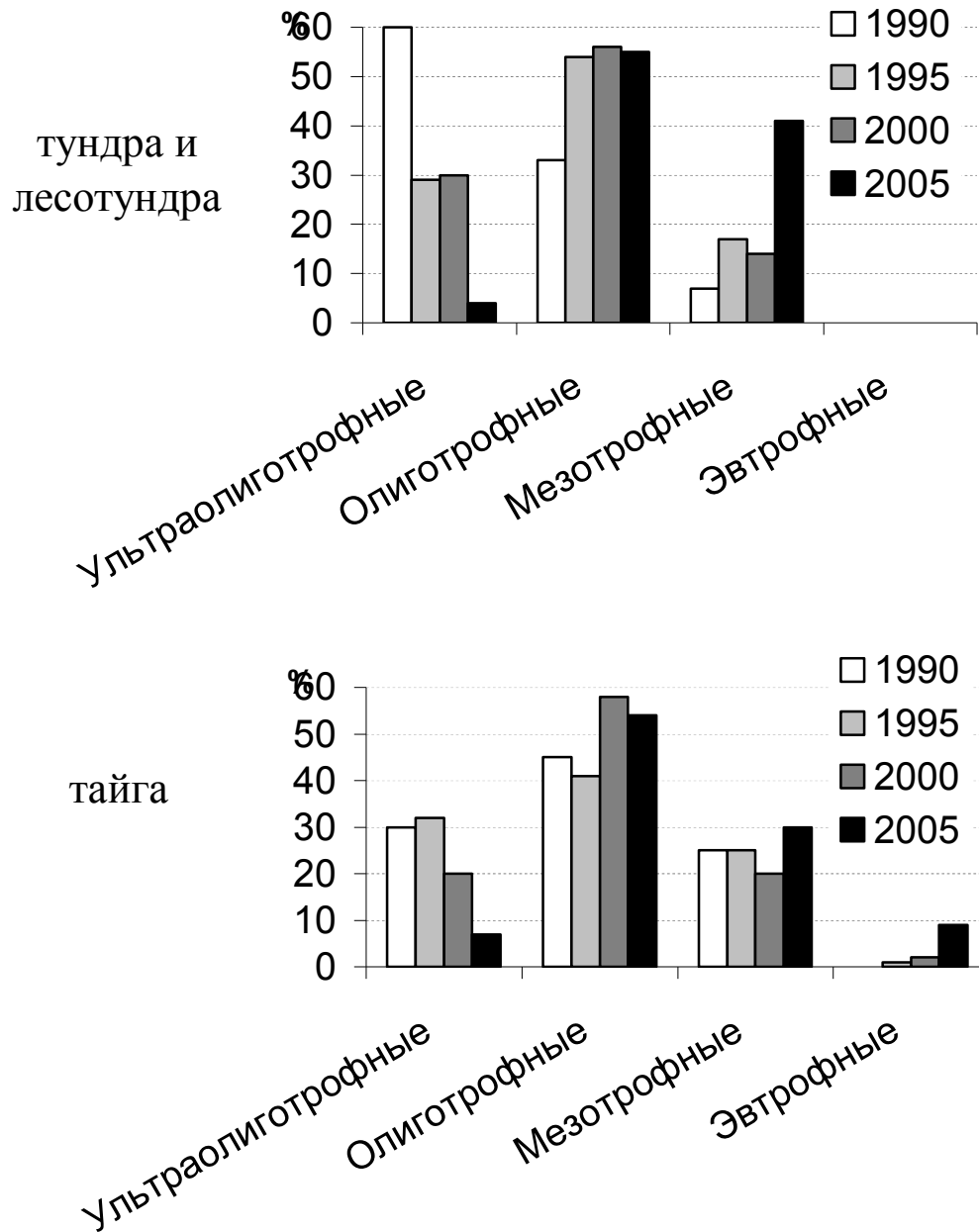
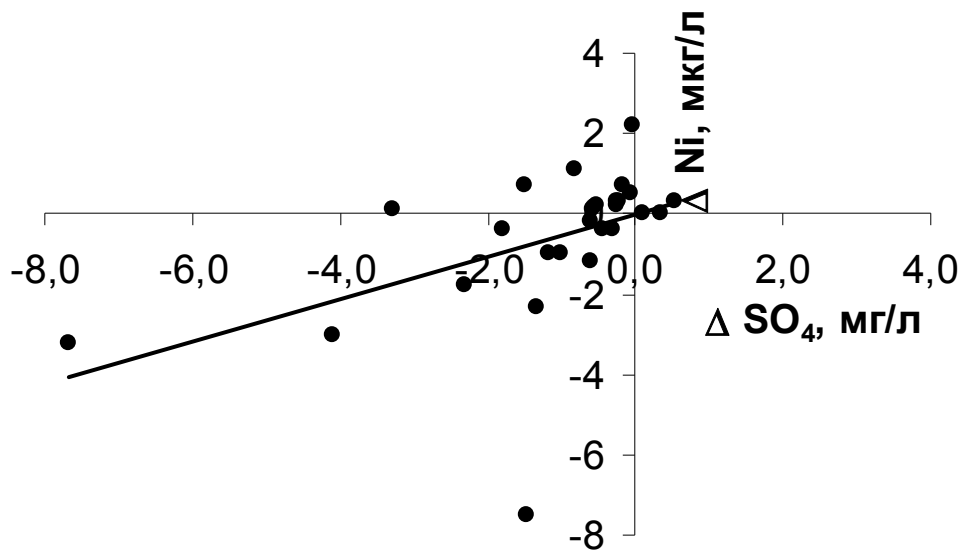


Рисунок 6.10. Изменение количеств озер различного трофического статуса по годам (по данным ~100 обследованных озер на Кольском Севере).

а)



б)

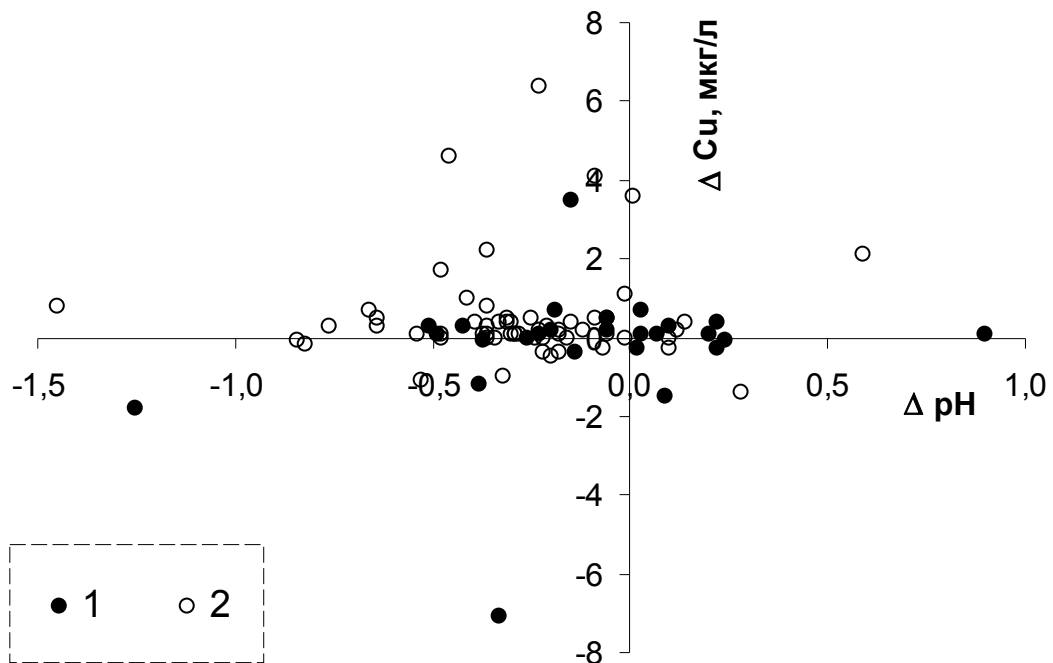


Рисунок 6.11. Тенденция изменений: а) концентраций никеля ( $\Delta Ni$ ) и сульфатов ( $\Delta SO_4^{2-}$ ), б) концентраций меди ( $\Delta Cu$ ) и pH ( $\Delta pH$ ) в водах ~100 озер в 2005 г. по сравнению с 1995 г. (1 – при уменьшении содержания органического аниона, 2 – при его увеличении).

В водах суши наметились тенденции изменений химического состава вод под воздействием глобальных изменений окружающей среды и климата. Несмотря на значительное уменьшение выбросов в атмосферу окислов серы и азота, металлов, прямой зависимости восстановления химического состава вод (точнее, возврата к прежнему природному состоянию) не происходит. Продолжает наблюдаться тенденция изменения ионной композиции в сторону обеднения вод обменными основаниями (кальцием и магнием) несмотря на снижения содержаний сульфатов (в зоне воздействия) и обогащения вод токсичными веществами и биогенными элементами. Сохраняются водосборы, для которых критические нагрузки кислот превышены. Особо следует остановиться на положительной тенденции содержания растворенного органического вещества, которая в последние десятилетия стала характерна для всех континентов и во всех рассматриваемых группах озер. Феномен увеличения содержания органического вещества в водных системах, отдаленных от центров сельского хозяйства, в последнее десятилетия подтверждается многочисленными работами [107, 147, 171].

Таким образом, ретроспективный анализ изменения химического состава вод озер в последние два десятилетия, не подверженных каким-либо прямым стокам (на примере Кольского Севера), позволил установить воздействия на качество вод:

- антропогенный фактор – снижение аэротехногенной нагрузки на водоемы от медно-никелевых комбинатов:
  - снизились концентрации меди и никеля, хотя в последние годы заметна активизация работы комбинатов, о чем свидетельствуют некоторое повышение концентраций в зоне воздействия (<80 км от комбинатов);
  - снизились концентрации сульфатов, как ответ на снижение выпадения техногенной серы, и как следствие снижение суммы катионов особенно в зоне воздействия, при этом растут буферные свойства вод и сокращается количество озер, у которых критические нагрузки превышены как в зоне воздействия, так на общем региональном уровне;
- климатический фактор – положительный рост аномалий среднегодовых температур:
  - увеличилось содержание органического вещества, причем легкоминерализуемой его фракции;
  - рост содержания анионов органических кислот способствует не только снижению pH, но и выносу в водные системы многих элементов, например, таких как Al, Fe, Mn, Cu;
  - рост содержания фосфора и соответственно увеличение трофности озер: снижение количества ультраолиготрофных и олиготрофных озер и увеличение количества мезотрофных и эвтрофных озер.

## ВЫВОДЫ

1. Формирование химического состав вод определяется совокупным воздействием природных и антропогенных факторов. На основании факторного анализа можно ранжировать факторы и процессы по степени их воздействия на химический состав вод: 1) географическая зональность и сопряженная с ней антропогенная нагрузка; 2) региональные особенности (морское влияние, гумификация, засоление); 3) локальные факторы как природные (заболоченность), так и антропогенные (техногенное закисление).

2. На гумидной территории гидрохимические параметры озер достаточно близки и азональные факторы, такие как антропогенные, литогенные, рельеф и морфометрия озер и их водосборов, могут гораздо более существенно влиять на формирование химического состава вод, нежели на воды озер аридных территорий.

3. Антропогенное закисление вод развивается при сочетании двух основных условий: высокой аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы и природной чувствительности территории к ним. Расчет критических нагрузок показал, что они превышены у почти 60% водосборов тундры и только у 10% водосборов тайги. На гумидной территории в 17.8% озер с низкой цветностью вод ( $<30^{\circ}\text{Pt-Co}$ ) доминирующее положение в анионном составе занимают сульфаты, определяющие антропогенное закисление вод, тогда как в 11.3% озер с высокой цветностью вод ( $>100^{\circ}\text{Pt-Co}$ ) отмечено природное закисление, обусловленное высоким содержанием органических кислот.

4. Рост продуктивности озер зависит от обеспеченности гидробионтов биогенными элементами. Если в тундре и тайге и в наземной и в водной экосистемах идет конкуренция за них, то в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях она снижается вследствие как усиления круговорота, так антропогенной нагрузки, которая вне зависимости от природно-климатической зоны стимулирует рост продуктивности озер. Индикатором поступления зольных элементов с водосборов для гумидной территории может служить содержание железа, а для территорий достаточного и особенно недостаточного увлажнения – марганца.

5. Граничные концентрации элементов, как показатели лимитирования развития гидробионтов, служат хорошей территориальной характеристикой и отражают зональную специфику. Показано, что в озерах тундры и тайги условия для развития водорослей характеризуются лимитированием как по фосфору, так и по азоту, но на критическом уровне – больше по азоту; в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях лимитирование продуктивности уже происходит на уровне нижней границы оптимальных условий для развития водорослей, причем больше по фосфору, чем по азоту. На низких трофических

ступенях больше проявляется дефицитность фосфора, тогда как на высоких – азота. Степень трофии информативно характеризуется отношением органического углерода к общему фосфору (ТОС/ТР), значение которого  $>600$  у олиготрофных, 300-600 – мезотрофных, 150-300 – эвтрофных и  $<150$  – гипертрофных озер.

6. Анализ рассчитанных коэффициентов водной миграции показал, что одни из самых распространенных в земной коре Fe, Al, Mn, Ti в миграционном отношении наиболее инертны, Ba, Sr, Li являются активными водными мигрантами, Rb и В вовлекаются и в биологическую миграцию. Многократное превышение относительных концентрации Вг и J в водах озер по сравнению с горными породами связано с их воздушной миграцией. По всей Европейской территории России (вне зависимости от типа подстилающих пород, условий выщелачивания и миграции, зональной специфики) наблюдается значительное обогащение вод озер такими элементами, как Mo, As, U, Bi, Sb, Cd, Ag, Se, Re, которое обусловлено антропогенными нагрузками в глобальном масштабе.

7. Снижение выбросов медно-никелевых комбинатов на Кольском полуострове привело к тому, что концентрации основных загрязняющих веществ (сульфаты, никель и медь) в озерах достигли фоновых значений только лишь на региональном уровне (более 80 км от источников выбросов). В воде озер произошло уменьшение содержания основных катионов как следствие истощения почв водосборов обменными основаниями, и рост буферных свойств вод обеспечивается только снижением нагрузки сильных кислот.

8. Влияние потепления климата на химический состав вод озер Кольского полуострова проявляется, во-первых, в увеличении органических кислот и снижении значений pH, нарастании содержания Cu, Al, Fe и Mn как следствие вовлечения их в транспортные потоки с водосбора, во-вторых, в росте содержания фосфора в водах озер и повышении их трофического статуса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав вод малых озер (при отсутствии локальных источников загрязнения) более четко отражает зональную и региональную специфику условий его формирования, а также те глобальные антропогенные процессы, которые происходят в последнее время в окружающей среде. Большая часть гидрохимических исследований в современный период посвящена исследованиям влияния сточных вод или диффузного сбора с урбанизированных территорий и сельскохозяйственных угодий. Эти исследования бесспорно ценны. Однако работы, посвященные изменениям химического состава вод в региональном и глобальном масштабах, достаточно редки, поскольку требуют соблюдения единых принципов и методов исследований, позволяющих получить сопоставимые данные, а также высокой точности аналитических измерений. Информативность и глубина познания антропогенных преобразований качества вод определяется корректно разработанной системой регионального широкомасштабного их обследования, включающего различные типы водных объектов и их водосборов; точностью анализов химического состава природных вод.

В Европе создана крупная программа LIMPACS (Human Impact on Lake Ecosystems), в которой большое значение отводится исследованиям малых озер, расположенных вдали от непосредственного влияния стоков и локальных выбросов, целью которой является выявить происходящие процессы в водах суши в глобальном масштабе, определить влияние климатических изменений на развитие антропогенно индуцированных процессов. Европейская часть России охватывает различные природно-климатические, что позволяет на ее примере сформировать представление о внутри- и межзональной вариабельности химического состава вод, определить зональные закономерности развития таких глобальных процессов, как закисление, эвтрофирование, обогащение вод токсичными веществами и элементами.

В основу работы легло обобщение результатов широкомасштабных исследований химического состава малых озер на территории Европейской части России вдоль трансекты от Кольского п-ова до Прикаспийской низменности, проведенных в 2000-2008 гг. по единой методической схеме. Основные принципы исследования качества вод для выявления влияния аэротехногенных потоков загрязняющих веществ на водные системы выработаны на основе многолетних исследований автора и обобщения международного опыта: 1) единовременность и сезонная сопоставимость результатов; 2) соответствие классов размерности водных объектов в исследованиях природному их распределению в регионе; 3) равномерность распределения и репрезентативность выборки для характеристики ландшафтных зон; 4) исключение из исследований водных объектов, отражающих воздействие локальных антропогенных факторов; 5) верификация аналитических методов и результатов определения химического состава вод

при постоянном жестком внутрिलाбораторном и периодическом (1-2 раза в год) внешнем контроле; использование единой системы стандартных растворов.

Близкая система применяется при широкомасштабных исследованиях (обычно раз в пять лет) и оценке состояния озер Европейских стран, Америки, Канады с 80-х годов. Она дает возможность провести анализ пространственно-временной изменчивости гидрохимических показателей водосборов, позволяет сформировать обобщенное представление о развивающихся тенденциях в регионе.

Формирование химического состава вод определяется совокупным воздействием природных и антропогенных факторов. Анализ их влияния на процессы формирования химического состава вод малых водосборов показал, что антропогенный фактор в глобальном масштабе, накладываясь на природные процессы, оказывает существенное влияние на них, стимулируя процессы эвтрофирования, закисления, а также обогащения вод токсичными микроэлементами даже в тех случаях, когда водные системы не подвергаются воздействию прямых стоков.

Географическая зональность определяет увеличение минерализации вод в направлении с севера на юг, специфику ионной композиции вод, при которой анионный состав лучше удовлетворяет зональной дифференциации вследствие того, что он наиболее связан с атмосферными выпадениями, а также закономерное нарастание содержаний биогенных элементов. Антропогенные факторы в формировании химического состава вод сопутствуют зональным. Они влияют на развитие процессов эвтрофирования и закисления вод, а также на обогащение вод такими микроэлементами, как Pb, Co, Cr. Высокой дискриминирующей способностью наряду с зональными показателями обладают концентрации таких микроэлементов, как Pb и Cd.

Региональные особенности формирования химического состава вод озер проявляются, во-первых, в доминировании  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при влиянии морских аэрозолей в зонах тундры и лесотундры и при влиянии процессов засоления на аридной территории и, во-вторых, увеличении миграционной способности Mn при значительной гумификации почв и промывном режиме на водосборах в тайге, смешанных и широколиственных лесах, в южном регионе - в росте продуктивности озер.

Локальные особенности проявляются в снижении рН вод, щелочности и увеличении концентраций Al, Fe, Cu, Ni, Zn, Co и Pb под действием антропогенных факторов (техногенное закисление), в увеличении миграционной способности Fe и Al с повышением цветности вод – под действием природных факторов (заболоченность).

С развитием таких противоположных процессов в озерах как эвтрофирование, антропогенное закисление и органическое подкисление вод связан широкий внутрizonальный



диапазон их химического состава. На гумидной территории гидрохимические параметры вод озер достаточно близки к аazonальным факторам, такие как антропогенные, литогенные, рельеф и морфометрия озер и их водосборов, могут гораздо более существенно влиять на формирование химического состава вод, нежели на воды озер аридных территорий, что подтверждается анализом канонических дискриминирующих функций.

Защисление вод развивается при сочетании двух основных условий: высокого уровня аэротехногенной нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы и природной чувствительности территории по геологическим, ландшафтно-географическим и климатическим условиям. Наиболее уязвимыми являются водосборы, сложенные гранито-гнейсовыми формациями, которые приурочены к высоким широтам ЕТР. Выпадения кислот более высокие в южных регионах, где воды имеют хороший запас буферной емкости, что снижает здесь риск защисления вод.

Защисление вод является сложным процессом и его механизм определяется сочетанием нескольких факторов, которые могут взаимно усиливать действие друг друга: вытеснения слабых природных кислот сильными (серная доминирует над азотной во всех исследованных зонах); поступления органических кислот с водосбора; преобразование морских аэрозолей в HCl как следствие интенсивного поглощения  $\text{Na}^+$  на водосборах, обедненных обменными основаниями. Последние два фактора могут проявиться как вторичные эффекты изменения геохимии водосборов и наземных экосистем под длительным воздействием кислотных выпадений.

Защисление вод приводит к увеличению содержания металлов в воде. Общей закономерностью сопряженного с защислением поведения ряда металлов (Al, Zn, Cd, Pb и др.) является увеличение концентраций большей части элементов, которые поступают в озера как с органическим веществом, так и в ионной форме.

Расчет критических нагрузок показал, что в зонах тундры и тайги существуют озера, воды которых имеют очень низкие и даже отрицательные их значения. Это указывает, что потенциал к нейтрализации кислотных выпадений у этих озер исчерпан и защисление вод прогрессирует. Превышения критических нагрузок характерны почти для 60% водосборов тундры, в зоне северной и средней тайги – только для 10%, в зоне смешанных и широколиственных лесов таковые водосборы не обнаружены. На гумидной территории у 17.8% озер с низкой цветностью вод ( $<30^\circ\text{Pt-Co}$ ) доминирующее положение в анионном составе занимают сульфаты, определяющие антропогенное защисление вод. Тем не менее, у 11.3% озер с высокой цветностью вод ( $>100^\circ\text{Pt-Co}$ ) содержание органических кислот определяет их природное защисление.

Природные циклы биогенных элементов претерпели существенные изменения вследствие человеческой деятельности, как в локальном, так и глобальном масштабах. Исследования миграционных потоков и превращений биогенных элементов в водоемах в современный период дает понимание развитию процессов эвтрофирования. Почва является важным звеном на пути миграции биогенных веществ, регулирующая функция которой зависит от интенсивности биологических процессов, состава и емкости поглощения почв, температурных условий и увлажненности территории. Гуминовые вещества в почвах выполняют аккумулятивную функцию, т.е. содержат важнейшие элементы питания для живых организмов (до 90% всего азота, половины и более фосфора и серы, а также калия, кальция, магния, железа и практически всех необходимых микроорганизмам микроэлементов). Влияние водосборной площади на поступление биогенных элементов проявляется в двух разнонаправленных аспектах: задержки всех основных биогенных элементов (за исключением кремния) при заболачивании территории водосборов и, наоборот, интенсификация их поступления с увеличением гумификации почв. Регулирующим фактором является также удельный водосбор, увеличение доли водосбора снижает снабжение вод питательными элементами. Рост продуктивности озер зависит от их обеспеченности биогенными элементами, если в тундре и тайге и в наземной и в водной экосистемах идет конкуренция за них, то в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях она снижается вследствие как усиления круговорота, так и антропогенной нагрузки, которая вне зависимости от природно-климатической зоны стимулирует рост продуктивности озер. Индикаторами поступления зольных элементов с водосборов для гумидной территории могут служить содержание железа, а для территорий достаточного и особенно недостаточного увлажнения – марганец.

Граничные концентрации элементов, как показатели лимитирования развития гидробионтов, служат хорошей территориальной характеристикой и отражают зональную специфику. Показано, что в озерах тундры и тайги условия для развития водорослей характеризуются лимитированием как по фосфору, так и по азоту, но на критическом уровне – больше по азоту; в смешанных и широколиственных лесах, лесостепях и степях лимитирование продуктивности уже происходит на уровне нижней границы оптимальных условий для развития водорослей, причем больше по фосфору, чем по азоту. На низких трофических ступенях больше проявляется дефицитность фосфора, тогда как на высоких – азота. Уровень биологической активности больше характеризуют параметры происхождения ( $TOC/N_{org}$ ) и трансформации ( $N_{org}/NH_4$ ) органических веществ, а степень трофии – не отношение общего азота к общему фосфору ( $TN/TP$ ), а отношение органического углерода к общему фосфору ( $TOC/TP$ ), значение которого  $>600$  у олиготрофных,  $300-600$  – мезотрофных,  $150-300$  – эвтрофных и  $<150$  – гипертрофных озер.

С учетом установленного распределения биогенных элементов в широтной шкале и на основе установленных зависимостей между концентрациями фосфора и ключевыми показателями экосистемы (по литературным данным) были рассчитаны ориентировочные параметры продуктивности, численности и биоразнообразия водных сообществ в природно-климатических зонах, которые могут служить ориентирами в оценках степени антропогенной изменчивости экосистем.

Понимание закономерностей распространения элементов в поверхностных водах суши и причин повышения их концентраций на региональном и глобальном уровне является одной из актуальных проблем современной экологии и геохимии. В то же время среди природных объектов, микроэлементный состав вод суши наименее изучен. В научной литературе, чаще приводятся характеристики содержания металлов в водных объектах сильного загрязнения или в целом для вод суши. При этом пределы варьирования концентрации таковых могут исчисляться несколькими порядками.

В современных условиях формирование концентраций элементов в поверхностных водах суши определяется взаимодействием аэротехногенных нагрузок с подстилающей поверхностью. Анализ территориального распределения элементов показал, что вследствие техногенного рассеивания элементов в глобальном (региональном) масштабе и выщелачивания кислотными осадками имеет тенденция обогащения вод озер такими опасными элементами, как Pb, Cd, Al, Cr. Заслуживают большего внимания такие опасные анионногенные элементы, как As и особенно Se, для последнего концентрации в поверхностных водах выше порогового значения на всей территории Европейской части России.

Особенностями микроэлементного состава вод тундры (Кольский п-ов) являются повышенные концентрации J и Br, поступающих на водосборы в составе морских аэрозолей, увеличение миграции Ti в подкисленных водах, а также повышение концентраций Ni, Cu, Co, Cd и Se вследствие аэротехногенного рассеивания элементов медно-никелевыми комбинациями. Отличительными чертами состава вод тайги являются повышенные концентрации щелочных металлов, Sc, Y, лантаноидов и Zr, высокая вариабельность концентраций Fe и Al в связи с развитием здесь заболоченных массивов. Характерная особенность химического состава вод в смешанных и широколиственных лесах – повышенные концентрации Mn вследствие гумификации водосборов. В лесостепях и степях испарительная концентрация и осаждение труднорастворимых солей Ca приводит к повышению концентраций большой группы элементов. Щелочной барьер ограничивает миграцию Fe, Al, а высокие концентрации Cd, Cr, Sc и Re связаны с повышенной антропогенной нагрузкой на озерные системы.

Впервые были определены кларки микроэлементов для поверхностных вод суши различных природно-климатических зон. Анализ рассчитанных коэффициентов водной миграции

показал, что самые распространенные в земной коре Fe, Al, Mn, Ti в миграционном отношении они наиболее инертны, Ba, Sr, Li являются активными водными мигрантами, Rb и В вовлекаются и в биологическую миграцию. Многократное превышение относительных концентрации Br и J по сравнению с горными породами связано с их воздушной миграцией. По всей Европейской территории России (вне зависимости от типа подстилающих пород, условий выщелачивания и миграции, зональной специфики) наблюдается значительное обогащение вод озер такими элементами, как Mo, As, U, Bi, Sb, Cd, Ag, Se, Re, которое обусловлено антропогенными нагрузками в глобальном масштабе.

Приведенные концентрации большого спектра элементов в поверхностных водах суши могут служить ориентирами для оценки условно-фоновых значений для таковых в различных природно-климатических зонах. Использование единых стандартов (ПДК) для оценки степени загрязнения водоемов металлами на всей Европейской части России не отражает адекватно экологическую ситуацию. Необходимо учитывать как природно-фоновые концентрации элементов, так и такие показатели как содержания кальция, гумусовых кислот в воде, значения pH, а также экологически безвредные концентрации элементов (или пороговые значения) для водной биоты.

В природных водных системах очень много параметров, определяющих формы нахождения ТМ. Для большинства металлов их ионные формы обладают максимальной биоактивностью, под которой понимается способность металла к проникновению и аккумуляции в живых организмах. Несмотря на сложности учета всех взаимодействий металлов в природных водах, с определенной долей условности, теоретически вычислена доля биоактивных металлов (в форме ионов), находящихся в водах различных природно-климатических зон в зависимости от pH среды, содержания кальция и цветности вод, которая характеризует наличие гумусовых кислот в водах суши. Исходя из результатов расчетов было сделано заключение, что при цветности выше 30°Pt-Co, для всех природных зон характерно практически полное отсутствие конкурентного связывания металлов с активными центрами РОВ. Степень взаимодействия, в данном случае, определяется комплексообразующей способностью металла, его количеством, количеством гидроксигрупп и неорганических лигандов системы. Наибольшее количество биодоступных форм проявляется при цветности менее 10°Pt-Co и высоком содержании металлов (суммарно около 100 мкг/л).

Выявление долговременных тенденций изменения химического состава вод, обусловленных глобальными изменениями окружающей среды и климата имеет чрезвычайно важное значение для прогноза состояния качества вод в современных условиях человеческой деятельности на планете. Анализ имеющихся исторических данных прямых измерений показывает, что в США существует большое количество озер, щелочность вод которых за

период с 20-х по 80-е годы прошлого столетия снизилась более чем на 50-100 мкг-экв/л, в Скандинавии в начале столетия низкие значения рН (<6) не были таким повсеместным явлением, которое наблюдается в современный период, что указывает на глобальные масштабы развития процесса закисления вод.

Международная деятельность по сокращению эмиссии кислотообразующих газов привела к снижению кислотной нагрузки на водосборы. Накоплено много научных фактов, что химический состав вод в последние десятилетия изменяется в ответ на снижение антропогенной нагрузки. Восстановление не означает простое возвращение озер к доиндустриальному состоянию. Под восстановлением качества вод понимается сложный процесс, происходящий на водосборе и в водоеме в результате уменьшения потока анионов сильных кислот, приводящий к повышению щелочности и увеличению кислотонейтрализующей способности вод. Процесс восстановления закисленных водных систем различается между отдельными регионами, внутри регионов в зависимости от ландшафтных характеристик водосборов и сопутствующих факторов. В ответ на снижение выпадений серы на Кольском Севере, обозначились тенденции восстановления закисленных озер. В большинстве случаев наблюдается снижение содержаний сульфатов в воде, увеличение ANC за счет увеличения  $\text{HCO}_3^-$  и снижения  $\text{H}^+$ , при этом снижается насыщение вод обменными основаниями в соответствии с законами формирования растворов. Ряд факторов влияет на процесс восстановления, вызывая их отсрочку, в частности изменение насыщения катионами водосбора за период длительной нагрузки кислот и накопление сульфатов, снижение выпадения катионов за счет сокращения пылевой эмиссии, а также климатические вариации в последние годы.

Ретроспективный анализ изменения химического состава вод озер, не подверженных прямым каким-либо воздействиям (на примере Кольского Севера), позволил установить, что в последние 15 лет произошли изменения в водах суши: снизилась концентрация сульфатов, как ответ на снижение выпадения техногенной серы, однако при этом в целом снизилось рН и насыщение вод основными катионами; увеличилось содержание органического вещества и алюминия. Особо следует подчеркнуть положительный тренд повышения содержания растворенного органического вещества, который в последнее десятилетие стал характерен для всех континентов и всех рассматриваемых группах озер. Однако этот процесс протекает неравномерно в различных регионах при идентичных условиях снижения нагрузки кислотообразующих веществ на водосборы. Оценки данных изменений неоднозначны, но большая часть исследователей, связывают эти процессы с изменениями окружающей среды и климата. Четкую грань между влиянием этих двух факторов провести сложно.

Таким образом, исследования малых озер позволило впервые установить тенденции изменений химического состав вод под воздействием глобальных и региональных изменений

окружающей среды и климата. Несмотря на значительное уменьшение выбросов в атмосферу окислов серы и азота, металлов, прямой зависимости восстановления химического состава вод (точнее, возврата к прежнему состоянию) не происходит вследствие геохимического преобразования водосборной системы. Продолжает наблюдаться тенденция изменения ионной композиции в сторону снижения содержаний техногенных сульфатов, обеднение вод обменными основаниями (кальцием и магнием), нарастание содержаний органического вещества и биогенных элементов, активная гумификация вод и обогащения их токсичными веществами и элементами.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ЕТР – Европейская территория России
- И – среднегодовая испаряемость
- Кб – заболоченность водосборной территории
- Кгп – коэффициент соотношения петрогенных элементов в горных породах
- Кл – залесенность водосборной территории
- Ко – открытые участки водосборной территории
- Коз – озерность водосборной территории
- Н – высота над уровнем моря
- О – среднегодовое количество осадков
- ОВ – органическое вещество
- ПО – перманганатная окисляемость
- РОВ – растворенное органическое вещество
- Рорг – органический фосфор
- СЕ – рассчитанная электропроводность
- СМ – измеренная электропроводность
- $C_{\text{неорг}}$  – неорганический углерод
- $C_{\text{орг}}$  – органический углерод
- Спочва – содержание органического углерода в почвенном покрове
- Тв – твердость горных пород
- ТМ – тяжелые металлы
- Цв – цветность
- $\Delta G^\circ$  – стандартное изменение энергии Гиббса
- $\Sigma t > 10^\circ\text{C}$  – сумма температур воздуха за период со средней суточной температурой выше  $10^\circ\text{C}$
- $\Sigma_{\text{ан}}$  – сумма анионов
- $\Sigma_{\text{ионов}}$  – сумма ионов
- $\Sigma_{\text{кат}}$  – сумма катионов
- $\Sigma C_{\text{нелаб}}$  – сумма нелабиальных металлов
- $A^{n-}$  – органический анион
- Alk – щелочность
- ANC – показатель кислотонейтрализующей способности
- $ANC_{\text{limit}}$  – критическое значение показателя кислотонейтрализующей способности
- $BC_d^*$  – выпадение катионов
- $BC_{\text{dep}}$  – содержания основных катионов в водоеме за счет атмосферных выпадений

- $BC_i$  – содержания основных катионов в водоеме за счет ионообменных процессов  
 $BC_w$  – содержания основных катионов в водоеме за счет химического выветривания  
 $BC_t$  – содержание основных катионов в водоеме  
 $BC_u$  – содержания основных катионов в водоеме за счет биологического поглощения  
 $BC_o^*$  – суммарная катионов (природное содержание) с коррекцией на концентрацию морской соли  
 $CD$  – разница в процентах между измеренной и рассчитанной электропроводностью  
 $CD_{орг}$  – плотность заряда органического аниона  
 $Chl\ "a"$  – хлорофилл «а»  
 $C_i$  – концентрация иона, мг/л  
 $CL$  – критические нагрузки  
 $CL_{ex}$  – превышения критических нагрузок  
 $E$  – энергия поляризации  
 $F_v$  – площадь водосбора озера  
 $F_o$  – площадь водного зеркала озера  
 $I_c$  – ионная сила  
 $NH_4dep$  – среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение восстановленного азота  
 $NO_3dep$  – среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленного азота  
 $N_{орг}$  – органический азот  
 $PD$  – разница между суммой катионов и анионов в процентах  
 $Q$  – сток с водосбора  
 $R$  – газовая постоянная  
 $r$  – радиус иона металла  
 $S$  – концентрация катионов в озерах, при которой вынос катионов с водосбора пропорциональна потоку сульфатов  
 $SKT$  – сезонный тест Кендалля  
 $SO_4dep$  – среднегодовое общее (сухое и мокрое) атмосферное выпадение окисленной серы  
 $TN$  – общий азот  
 $TOC$  – общий органический углерод  
 $TP$  – общий фосфор  
 $W_i$  – грамм-молекулярный вес иона  
 $z$  – заряд иона металла  
 $Z_i$  – абсолютная величина заряда иона  
 $\beta$  – константа устойчивости



$\varphi$  – удельный водосбор

$\chi$  – электропроводность

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Агроклиматический атлас мира / Под ред. И.А.Гольцберг. – М.-Л.: Гидрометеиздат, 1972. – 115 с.
2. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / О.А.Алекин – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 444 с.
3. Алимов, А.Ф. Элементы теории функционирования водных экосистем / А.Ф.Алимов – СПб: Наука, 2000. – 147 с.
4. Атлас Мурманской области – Мурманск. 1971. – 33 с.
5. Атлас СССР – М.: Главное управление геодезии и картографии при Совете Министров СССР, 1986. – 259 с.
6. Базилевич, Н.И. Биотический круговорот на пяти континентах: азот и зольные элементы в природных наземных экосистемах / Н.И.Базилевич, А.А.Титлянова – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 381 с.
7. Беус, А.А. Геохимия окружающей среды / А.А.Беус, Л.И.Грабовская, Н.В.Тихонова – М.: Недра, 1976. – 248 с.
8. Варшал, Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов / Г.М.Варшал, И.Я.Кошечева, И.С.Сироткина и др. // Геохимия. – 1979. – № 4. – С. 598-608.
9. Васильев, Ю.М. Общая и историческая геология / Ю.М.Васильев, В.С.Мильничук, М.С.Арабаджи – М.: Недра, 1977. – 472 с.
10. Веницианов, Е.В. Тяжелые металлы в природных водах / Е.В.Веницианов, А.Г.Кочарян – М.: ИВП РАН, 1994. – С. 299-326.
11. Веницианов, Е.В. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах / Е.В.Веницианов, А.П.Лепихин – Екатеринбург: Изд-во РосНИИВХ, 2002. – 236 с.
12. Виноградов, А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А.П.Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 565-571.
13. Войткевич, Г.В. Справочник по геохимии / Г.В.Войткевич и др. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
14. Гаррлс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Р.М.Гаррлс, Ч.Л.Крайст – М.: Мир, 1965. – 370 с.
15. Геологические формации (терминологический справочник) / Под ред. В.Ю.Забродина, Ю.А.Косыгина, В.А.Соловьева – М.: Недра, 1982. – Т.1. – 353 с. – Т.2. – 397 с.

16. Геологический словарь – М.: Недра, 1978. – Т.1. – 485 с. – Т.2. – 456 с.
17. Глазовская, М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М.А.Глазовская – М.: Высшая школа, 1998. – 276 с.
18. Глазовский, Н.Ф. Современное соленакопление в аридных областях / Н.Ф.Глазовский М.: – Наука, 1987. – 192 с.
19. Глазовский, Н.Ф. Техногенные потоки вещества в биосфере / Н.Ф.Глазовский – Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем, под ред. М.А.Глазовской – М.:Наука.1982. – С.7-28.
20. Гуминовые вещества в биосфере – М.: Наука, 1993. – 237 с.
21. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод / Дж.Драйвер – М.: Мир, 1985. – 440с.
22. Жулидов, А.В. Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов / А.В.Жулидов – Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы – Выпуск 1. – Л., Гидрометеиздат, 1988. – с. 78-82.
23. Израэль, Ю.А. Кислотные дожди / Ю.А.Израэль и др. – Л.: Гидрометиздат, 1989. – 269с.
24. Ильин, Н.П. Фотохимическая деструкция гумусовых кислот / Н.П.Ильин, Д.С.Орлов // Почвоведение. – 1973. – № 1. – С. 73-78.
25. Кислотные выпадения: Долговременные тенденции – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 305 с.
26. Китаев, С.П. Коэффициенты изменения концентрации веществ в воде атмосферных осадков и ихтиомассы озер разных природных зон Европы и Северной Америки (оперативно-информационные материалы) / С.П.Китаев – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1999. – 38 с.
27. Китаев, С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов / С.П.Китаев – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 395 с.
28. Комов В.Т. Антропогенное загрязнение малых озер Севера европейской России / В.Т.Комов, В.И.Лазарева, И.К.Степанова // Биология внутренних вод. – 1997. – № 3. – С. 5-17.
29. Комов, В.Т. Причины и последствия антропогенного закисления поверхностных вод северного региона на примере сравнительно-лимнологической исследования озер дарвиновского заповедника / В.Т.Комов, В.И.Лазарева – Структура и функционирование экосистем кислых озер. СПб: Наука. 1994. – С. 3-30.
30. Кошечева, И.Я. О взаимодействии хрома(III) с гумусовыми веществами почв, вод, донных осадков / И.Я.Кошечева, С.Д.Хушвахтова, В.В.Левинский и др. // Геохимия. – 2007. – №2. – С. 208-215.

31. Лазарева, В.И. Органическое вещество и особенности распределения биогенных элементов в болотных озерах, подверженных антропогенному закислению: органическое вещество / В.И.Лазарева, И.К.Степанова, В.Т.Комов // Биология внутренних вод. – 1999. – №1-3. – С. 101-107.
32. Лапин, И.А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции тяжелых металлов в поверхностных водах / И.А.Лапин, В.Н.Красюков // Водные ресурсы. – 1986. – № 1. – С. 134-145.
33. Линник, П.А. Сравнительная оценка роли различных факторов в миграции металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования / П.А.Линник – Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России. Материалы научно-практической конференции. Ростов-на Дону, 2009. – С.116-119.
34. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н.Линник, Б.И.Набиванец – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
35. Лозовик, П.А. Гидрогеохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивость к антропогенному воздействию: дис. ... д-ра хим. наук: 25.00.36 / Лозовик Петр Александрович. – Петрозаводск, 2006а. – 481 с.
36. Лозовик, П.А. Устойчивость водных объектов к закислению в зависимости от их удельного водосбора на примере озер и рек бассейна р. Шуи (Онежской) / П.А.Лозовик // Водные ресурсы. – 2006б. – Т. 33. – № 2. – С. 188-194.
37. Лозовик, П.А. Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомуши в условиях антропогенного воздействия / П.А.Лозовик, С.Л.Маркканец, А.Л.Морозов – Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2001. – 168 с.
38. Лукина Н.В., Никонов В.В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения / Н.В.Лукина, В.В.Никонов – Апатиты: КНЦ РАН, 1996. – Ч.1. – 213 с. – Ч.2. – 192 с.
39. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю.Лурье – М.: Химия, 1979. – 300 с.
40. Милановский, Е.Е. Геология СССР / Е.Е.Милановский – М.: Изд-во МГУ, 1987. – Ч. 1. – 416 с.
41. Минеральные ресурсы мира на 1.01.1997 года. Статистический справочник (издание официальное) – МПР РФ ФГУНПП «Аэрогеология» Информационно-аналитический центр «Минерал» М.1998.

42. Минеральные ресурсы мира на 1.01. 2001года. Статистический справочник (издание официальное) – МПР РФ ФГУНПП «Аэрогеология» Информационно-аналитический центр «Минерал» М.2002.
43. Минеральные ресурсы, 2007-2010. – <http://www.metalresearch.ru/page77.html>
44. Михеева, Т.М. Сукцессия видов в фитопланктоне: определяющие факторы / Т.М.Михеева – Минск: Изд-во БГУ им. В.И.Ленина, 1983. – 72 с.
45. Моделирование режима фосфора в долинном водохранилище / М.: Изд-во МГУ, 1995. – 80 с.
46. Моисеенко, Т.И. Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия / Т.И.Моисеенко – М: Наука, 2003. – 276с.
47. Моисеенко, Т.И. Закисление вод и сопряженное поведение элементов химического состава вод / Т.И.Моисеенко // Геохимия. – 2005. – № 10. – С.1120-1127.
48. Моисеенко, Т.И. Принципы и методы исследования качества вод при аэротехногенном загрязнении водосборов (на примере Кольской Субарктики) / Т.И.Моисеенко, Л.П.Кудрявцева, С.С.Сандимиров // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27. – № 1. – С. 81-86.
49. Моисеенко, Т.И. Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции / Т.И.Моисеенко, Н.А.Гашкина // Водные ресурсы. – 2007. – Т 34. – № 4. – С. 454 – 468.
50. Моисеенко, Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И.Моисеенко, Л.П.Кудрявцева, Н.А.Гашкина – М.: Наука, 2006. – 261с.
51. Моисеенко, Т.И. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна / Т.И.Моисеенко и др. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 1996. – 264 с.
52. Мур, Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния / Дж.В.Мур, С.Рамамурти – М. Мир, 1987. – 288 с.
53. Мусатов, А.П. Оценка параметров экосистем внутренних водоемов / А.П.Мусатов – М.: Научный мир, 2001. – 192 с.
54. Никаноров, А.М. Гидрохимия: Учебник / А.М.Никоноров – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
55. Одум, Ю. Экология / Ю.Одум – М.: Мир, 1986. – Т. I. – 328 с.
56. Орлов, Д.С. Органическое вещество почв Российской Федерации / Д.С.Орлов, О.Н.Бирюкова, Н.И.Суханова – М.: Наука, 1996. – 256 с.
57. Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. – Т. I. Изменения климата. – М.: Росгидромет, 2008. – 227 с.

58. Перельман, А.И. Геохимия ландшафтов / А.И.Перельман – М.: Высшая школа, 1975. – 342 с.
59. Перельман, А.И. Геохимия ландшафтов / А.И.Перельман, Н.С.Касимов – М.: Астрейя-2000, 1999. – 768 с.
60. Перельман, А.И. Геохимия природных вод / А.И.Перельман – М.: Наука, 1982. – 154 с.
61. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А.И.Перельман – М.:Недра, 1972.
62. 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 с.
63. Пристова, Т.А. Биологический круговорот веществ во вторичном лиственно-хвойном насаждении средней тайги / Т.А.Пристова // Экология. – 2008. – № 3. – С. 189-195.
64. Ресурсы поверхностных вод СССР / Антонова Т.С. и др. – Л.: Гидрометеиздат. 1970. – Т.1. – 316 с.
65. Родюшкин, И.В. Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севере: диссертация на соиск. уч. степени канд. геог. наук: 11.00.11 / Родюшкин Илья Владимирович – СПб, 1995. – 161 с.
66. Россолимо, Л.Л. Изменение лимнических экосистем под воздействием антропогенного фактора / Л.Л.Россолимо – М.: Наука, 1977. – 205 с.
67. Рухин, Л.Б. Основы литологии. Учение об осадочных породах / Л.Б.Рухин – Л.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1953. – 671 с.
68. Рыженко, Б.Н. Физико-химические факторы формирования химического состава вод зоны гипергенеза / Б.Н.Рыженко, С.Р.Крайнов // Геохимия. – 2002. – № 8. – С. 864-891.
69. Савенко, В.С. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле / В.С.Савенко, А.В.Савенко – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.
70. Саег, Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е.Саег и др. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
71. Трифонова, И.С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона / И.С.Трифопова – Л.: Наука, 1990. – 184 с.
72. Ферсман, А.Е. Геохимия / А.Е.Ферсман – Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1934. – Т.2. – 354 с.
73. Физико-географический атлас Мира / М.: Академия наук и главное управление геодезии и картографии, 1964. – 298 с.
74. Хатчинсон, Д. Лимнология. Географические, физические и химический характеристики озер / Д.Хатчинсон – М.: изд-во «Прогресс», 1969. – 591 с.

75. Хендерсон-Селлерс, Б. Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования / Б.Хендерсон-Селлерс, Х.Б.Маркленд – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 278 с.
76. Черногаева, Г.М. Влияние загрязненных атмосферных осадков на минерализацию и закисление поверхностных пресных вод / Г.М.Черногаева, М.Г.Зеленова, И.Е.Артемов – Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России. Материалы научно-практической конференции. Ростов-на Дону, 2009. – С. 240-243.
77. AAAS Atlas of population and environment / Berkeley: University of California press, 2000. – 204 p.
78. Aber, J.D. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems – hypothesis and implications / J.D.Aber et al.// *Bioscience*. – 1989. – V. 39. – P. 378-386.
79. Alcamo, J. An integrated assessment of regional airpollution and climate change in Europe: findings of the AIR-CLIM Project / J.Alcamo et al. // *Environ. Sci. Policy*. – 2002. – V. 5. – P. 257–272.
80. Arctic Pollution Issues: A state of the Arctic Environment Report, 1997. Published by AMAP, Oslo, Norway. – 188 p.
81. Bayley, S.E. Effect of forest fire and drought on the acidity of a base-poor boreal forest stream: similarities between climatic warming and acidic precipitation / S.E.Bayley et al. // *Biogeochemistry*. – 1992. – V. 17. – P. 191-204.
82. Brakke, D.F. Chemical and Physical Characteristics of Lakes in the Northeastern United States / D.F.Brakke, D.H.Landers // *Environ. Sci. Technol*. – 1988. – V. 22. –P. 155-163.
83. Brakke, D.F. The relative importance of acidity sources for humic lakes in Norway / D.F.Brakke, A.Henriksen, A.S.Norton // *Nature*. – 1987. – V. 329. –P. 432-434.
84. Brezonik, P.L. The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailability and Toxicity to Aquatic Organisms / P.L.Brezonik, S.O.King, C.E.Mach – *Metal Ecotoxicology: Concepts and Application* – eds. M.C.Newman, A.W.McIntash – Lewis Publishers, 1991. – P. 2-31.
85. Brohan, P. Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new dataset from 1850 / P.Brohan et al. // *J. Geophysical Research*. – 2006. – V. 111.
86. Bryan, G.W. Heavy metal contamination in the sea / G.W.Bryan – *Marine Pollution* – ed. R. Johnston – 1976. – P. 185-302.
87. Bushaw, K.I. Photochemical release of biologically labile nitrogen from dissolved organic matter / K.I.Bushaw et al. // *Nature*. – 1996. – V. 381. – P. 404-407.
88. Calculation and Mapping of Critical Thresholds in Europe. CCE Status Report 1999. – National Institute of Public Health and the Environment. Rep.259101009. – ISBN 90-6960-083-8. – Bilthoven. Netherlands, 1999. – 165 p.

89. Campbell, P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model / P.G.C.Campbell – Metal speciation and bioavailability in aquatic systems – Eds. A.Tessier, D.R.Turner – Chichester: John Wiley and sons Ltd, 1995. – P. 45-102.
90. Campbell, C.W. Atmospheric deposition of sulphur and nitrogen species in United Kingdom / C.W.Campbell, D.S.Lee // *Freshwater Biology*. – 1996. – V. 36. – P. 151-167.
91. Canadian acid rain assessment / ed. D.S.Jeffries – Toronto: Minister of Canada Environment, 1997. – Vol. 3. – 113 p.
92. Canadian Water Quality Guidelines – Ottawa.Ontario. Published by Canadian Council of Ministry of Environment. 1994. – 76 p.
93. Climate Change 2007. Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds R.K.Pachauri, A.Reisinger. – Geneva: IPCC. 2007. – 104 p.
94. Cosby, B.J. Modeling the effects of acid deposition: refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model / B.J.Cosby et al. // *Hydrol. Earth Syst. Sci.* – 2001. – V. 5. – N 3. – P. 499 – 517.
95. Crommentuijn, T. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations / T.Crommentuijn et al. // *Journal of Environmental Management*. – 2000. – V. 60. – P. 121–143.
96. Dillon, P.J. A note on the effects of El Niño-related drought on the recovery of acidified lakes / P.J.Dillon, L.A.Molot, M.Futter // *Int. J. Environ. Monit. Assess.* – 1997. – V. 46. – P. 105-111.
97. Dillon, P.J. Annual retention of ammonium and nitrate and short\_term ionic composition of stream water during snowmelt in lakes and forested catchments in Ontario / P.J.Dillon, L.A.Molot – Toronto: Queen’s Printer for Ontario. ISBN 0-7729-5210-8. 1989. – 73 p.
98. EMEP. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. EMEP Status Report 2/2004 June 2004 – <http://www.emep.int>
99. EMEP/MSC-W 2000 Performance of EMEP Eulerian Acid Deposition Model for 1998 / Edited by K.Olendrzynski. – EMEP Report 3/2000. Oslo: The Norwegian Meteorological Institute, 2000 – 34 p.
100. Environmental Quality Objectives for Hazardous Substances in Aquatic Environment – Berlin: UMWELTBUNDESAMT, 2001. – 186 p.
101. Evans, C. Fresh water acidification and recovery in the United Kingdom / C.Evans et al. – Wallingford: Centre for Ecology and Hydrology, 2001. – 80 p.
102. Feuchtmayr, H. Global warming and eutrophication: effects on water chemistry and autotrophic communities in experimental hypertrophic shallow lake mesocosms / H.Feuchtmayr et al. // *J. Appl. Ecol.* – 2009. – V. 46. – 713-723.



103. Florence, T.M. Trace metal species in fresh waters / T.M.Florence // *Water Res.* – 1977. – V. 11. – p. 681-687.
104. Forstner, U. *Metall Pollution in the Aquatic Environment* / U.Forstner, G.T.W.Wittmann – Springer-Verlag, 1979. – 276 p.
105. Gaedke, U. The first decade of oligotrophication in Lake Constance. I. The response of phytoplankton biomass and cell size / U.Gaedke, A.Schweizer // *Oecologia.* – 1993. – V. 93. – P. 268-275.
106. Galloway, J.N. Acid deposition: perspectives in time and space / J.N.Galloway // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1995. – V.85. – P.15-24.
107. Gashkina, N. Temporal and spatial assessment of water quality around copper-nickel smelters on Kola Peninsula / N.Gashkina, T.Moiseenko – ICP-Water Report 88/2006: Joint Workshop on Confounding Factors in Recovery from Acid Deposition in Surface Waters, 9-10 October 2006, Bergen, Norway. NIVA, Oslo, December 2006. – P. 33-44.
108. Graedel, T.E. Global emission inventories of acid-related compounds / T.E.Graedel et al. // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1995. – V. 85. – P. 25-36.
109. Haines, T.A. Perch Mercury Content is Related to Acidity and Color of 26 Russian Lakes / T.A.Haines et al. // *Water, Air, Soil Pollut.* – 1995. – V. 85. – P. 823-828.
110. Håkanson, L. Regularities in primary production, Secchi depth and fish yield and a new system to define trophic and humic state indices for lake ecosystems / L.Håkanson, V.V.Boulion // *International Review of Hydrobiology.* – 2001. – V. 86. – N. 1. – P. 23-62.
111. Heath, A.G. *Water pollution and fish physiology* / A.G.Heath – Amsterdam: Lewis Publishers, 2002. – 506 p.
112. Henriksen, A. Critical Loads of Acidity for Surface Waters – Can the  $ANC_{limit}$  Be Considered Variable? / A.Henriksen et al. // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1995. – V. 85. – P. 2419-2424.
113. Henriksen, A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters / A.Henriksen, I.Kamari, M.Posch, A.Wilander // *AMBIO.* – 1992. – V 21. – P. 356-363.
114. Henriksen, A. Northern European Lake Survey, 1995. Finland, Norway, Sweden, Denmark, Russian Kola, Russian Karelia, Scotland and Wales / A.Henriksen et al. // *AMBIO.* – 1998. – V. 27. – P. 80-91.
115. Hettelingh, J.P. The use of critical loads in emission reduction agreements in Europe / J.P.Hettelingh et al. // *Water Air Soil Pollut.* – 1995. – V. 85. – P. 2381-2388.
116. Hollis, L. Protective effects of calcium against chronic waterborne cadmium exposure to juvenile rainbow trout / L.Hollis et al. // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2000. – V.19. – P. 2725-2734.

117. Hormung, M. The role of geology and soils in controlling surface water acidity in Wales / M.Hormung et al. – Acid Waters in Wales – Eds.: Edwards R.W., Gee A.S., Stoner J.S. – Kluwer, Dordrecht. 1990. – P.55-66.
118. Hovind, H. Intercomparison 0721: pH, Cond, HCO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>-N, Cl, SO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn / H.Hovind – Oslo: Norwegian Institute for Water Research, 2007. – 81 p.
119. Hurrell, J.W. Decadal trends in the North Atlantic Oscillation, regional temperatures and precipitation / J.W.Hurrell // Science. – 1995. – V. 269. – P. 676-679.
120. Hutchinson, G.F. A Treatise of Limnology. V. 2. Introduction to lake biology and limnoplankton / G.F.Hutchinson – New York: Wiley, 1967. – 115 p.
121. Jeffries, D.S. Assessing the recovery of lakes in Southeastern Canada from the effects of acid deposition / D.S.Jeffries et al. //AMBIO. – 2003. – V. 32 – P. 176-182.
122. Jeffrey, S.K. Mechanisms of episodic acidification in low-order streams in Maine, USA / S.K.Jeffrey et al. // Environ. Pollut. – 1992. – V. 78. – P. 37-44.
123. Jeppesen, E. Cascading trophic interactions from fish to bacteria and nutrients after reduced sewage loading: an 18-year study of a shallow hypertrophic lake / E.Jeppesen et al. // Ecosystems. – 1998. – V. 1. – P. 250-267.
124. Johansson, K. Effects of acidification on the concentration metals in running water in Sweden / K.Johansson et al. // Water, Air and Soil Pollut. – 1995. – V. 85. – P. 779-784.
125. Karlsson, R. Nitrogen dioxide and sea salt – a laboratory study / R.Karlsson, E.Ljungstörn // Journal of Aerosol Science. – 1995. – V. 26. – P. 39-50.
126. Keller, W. Recovery of Acidified Lakes: Lessons From Sudbury, Ontario, Canada / W. Keller et al. // Water Air Soil Pollution. – 2007. – V. 7. – P. 317-322.
127. Kirchner, J.W. Base cation depletion and potential long-term acidification of Norwegian catchment / J.W.Kirchner, E.Lyndersen // Envir. Sci. and Technol. – 1995. – V. 29. – P.1953-1960.
128. Klapper, H. Control of eutrophication in inland water / H.Klapper – Chichester: Ellis Horwood, 1991. – 299 p.
129. Kramer, J.R. Organic acids and acidification of surface waters / J.R.Kramer et al. – Acidic Deposition Committee, Utility Air Regulatory Group, USA. 1989. – 41 p.
130. Kuylenstierna, J.C.I. Acidification in Developing Countries: Ecosystem Sensitivity and the Critical Load Approach on a Global Scale / J.C.I.Kuylenstierna et al. // AMBIO. – 2001. – V. 30. – N. 1.– P. 20-28.
131. Kuylenstierna, J.C.I. Terrestrial ecosystems sensitivity to acidic deposition in developing countries / J.C.I.Kuylenstierna et al. // Water, Air and Soil Pollut. – 1995. – V. 85. – P. 2319-2324.
132. Kvaeven, B. ICP Waters - An international programme for surface water monitoring / B.Kvaeven et al. // Water Air And Soil Pollution. – 2001. – V. 130. – P. 775-780.

133. Lemly, A.D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue / A.D.Lemly // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2004. – V. 57. – P.193-211.
134. Lerman A. Coupling of the perturbed C-N-P cycles in industrial time / A.Lerman, F.T.Mackenzie, L.May Ver // *Aquatic Geochemistry*. – 2004. – V. 10. – P. 3-32.
135. Lightowers, P.J. Sources and fate of atmospheric HCl in the UK and Western Europe / P.J.Lightowers, J.N.Cape // *Atmospheric Environment*. – 1988. – V. 22. – P. 7-15.
136. Makinen, I. Interlaboratory Comparison Test / I.Makinen – Helsinki: National Board of Water and the Environment, Research Laboratory. 1997. – 126 p.
137. Mandal, B.K. Arsenic round world: A Review / B.K.Mandal, K.T.Suzuki // *Talanta*. – 2002. – V. 59. – P. 201-235.
138. Mannio, J. Responses of headwater lakes to air pollution changes in Finland / J.Mannio – Academic dissertation. University of Helsinki. 2001. – 226 p.
139. Mantoura, R.F.C. The complexation of metals with humic materials in natural waters / R.F.C.Mantoura, A.Dickson, J.P.Riley // *Estuar. Coastal Mar. Sci.* – 1978. – V. 6. – P. 387-408.
140. Marinho, M.M. Influence of N/P ratio on competitive abilities for nitrogen and phosphorus by *Microcystis aeruginosa* and *Aulacoseira distans* / M.M.Marinho, S.M.F.O.Azevedo // *Aquatic Ecology*. – 2007. – V. 41. – P. 525–533.
141. McGeer, J.C. Effects of chronic sublethal exposure to water-borne Cu, Cd or Zn in rainbow trout 2: tissue specific metal accumulation / J.C.McGeer et al. // *Aquat. Toxicol.* – 2000. – V. 50. – P. 245-256.
142. McGeer, J.C. The role of dissolved organic carbon in moderating the bioavailability and toxicity of Cu to rainbow trout during chronic waterbourne exposure / J.C.McGeer et al. // *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C*. – 2002. – V. 133. – P. 147-160.
143. McKnight, D.M. Copper complexation by siderophores from filamentous blue-green algae / D.M.McKnight, F.M.M.Morel // *Limnol. Oceanogr.* – 1980. – V. 25. – № 1. – P. 62-71.
144. Miles, L.J. Quality Analysis of USGS Precipitation Chemistry Data for New York / L.J.Miles, K.J.Yost // *Atmospheric Environment*. – 1982. – V. 16. – P. 2889-2898.
145. Moiseenko, T.I. Acidification and Critical Loads in Surface Waters: Kola, Northern Russia / T.I.Moiseenko // *AMBIO*. – 1994. – V. 23. – P. 418-424.
146. Moiseenko, T.I. The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels / T.I.Moiseenko // *Science Tot. Environ.* – 1999. – V. 236. – P. 19 – 39.
147. Monteith, D.T., Stoddard, J.L., Evans, C.D. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry / D.T.Monteith et al. // *Nature*. – 2007. – V. 450. – P. 537-539

148. Mosello, R. Surface Water. Chemical Analysis of Major Ions and Nutrients. Quality Control / R.Mosello, B.M.Wathne – NIVA Report 0-96061 – Oslo:Norwegian Institute for Water Research, 1997. – P. 24-45.
149. Musibono, D.E. The effect of Mn on mortality and growth in the freshwater amphipod *Paramelita nigroculus* (Barnard) exposed to a mixture of Al and Cu in acidic waters / D.E.Musibono, J.A.Day // *Wat. Res.* – 1999. – V. 33. – N 1. – P. 207-213.
150. Nelson, W.O. The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: A literature review / W.O.Nelson, P.G.C.Campbell // *Environmental Pollution.* – 1991. – V. 71. – P. 91-130.
151. Nenonen, M. Report on acidification in the arctic countries: Man-made Acidification in a World of Natural Extremes / M.Nenonen – *The State of the Arctic Environment.* Rovaniemi, Finland. 1991. – P.7-81.
152. Nürnberg, G.K. Productivity of clear and humic lake: nutrient, phytoplankton, bacteria / G.K.Nürnberg, M.Shaw – *Hydrobiology.* – 1999. – V. 382. – P. 97-112.
153. OECD: Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control / Paris.OECD, 1982 – 154 p.
154. Oliver, B.G. The Contribution of Humic Substances to the Acidity of Natural Waters / B.G.Oliver, E.M.Thurmann, R.L.Malcom // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1983. – V. 47. – P. 2031-2035.
155. O'Shea, T.A. The effect of pH and hardness metal ions on the competitive interactions between trace metal ions and inorganic and organic complexing agents found in natural waters / T.A.O'Shea, K.H.Mancy // *Water Res.* – 1978. – V. 12. – № 9. – P. 703-711.
156. Phillips, G. Chlorophyll–nutrient relationships of different lake types using a large European dataset / G.Phillips et al. // *Aquatic Ecology.* – 2008. – V. 42. – P. 213-226.
157. Prechtel, A. Response of sulfur dynamics in European catchments to decreasing sulfate deposition / A.Prechtel et al. // *Hydrol. Earth System Sci.* – 2001. – V. 5. – P 311 – 326.
158. Reuss, J.O. Chemical processes governing soil and water acidification / J.O.Reuss, B.J.Cosby, R.F.Wright // *Nature.* – 1987. – V. 329. – P. 28-32.
159. Reynolds, C.S. Non-determinism to probability, or N:P in the community ecology of phytoplankton / C.S.Reynolds // *Arch. Hydrobiol.* – 1999. – V. 146. – P. 23-35
160. Rodhe, H. Global scale transport of acidifying pollution / H.Rodhe et al. // *Water, Air and Soil Pollut.* – 1995. – V.85. – P. 37-50.
161. Rodier, J. L'analyse de l'eau / J.Rodier – Orleans: Dunod, 1984. – 1365 p.
162. Rodwell, M.J. Oceanic forcing of the wintertime North Atlantic Oscillation and European climate / M.J.Rodwell, D.P.Rowell, C.K.Folland // *Nature.* – 1999. – V. 398. – P. 320-323.

163. Rosseland, B.O. Ecosystem function: biological impacts of pollution of heavy metals in aquatic ecosystems; examples from ongoing projects / B.O.Rosseland – Proceeding from Workshop on Heavy metals (Pb, Cd and Hg) in surface water. NIVA-reprint. Norway, Oslo, 2002. – P. 18-20.
164. Sanni, S. Biomanipulation: tool for water management / S.Sanni, S.B.Waervaagen // *Hydrobiology*. – 1990. – V. 200-201. – P. 263-274.
165. Schaug, L. Quality Assurance Plan for EMEP / L.Schaug – Report 1/88. – Lillestrom: Norwegian Institute Air Research, 1988. – 31 p.
166. Schindler, D.W. The cumulative effects of climate warming and other human stresses on Canadian freshwaters in the new millennium / D.W.Schindler // *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* – 2001. – V. 58. – P. 18-29.
167. Schinitzer, M. Reaction of humic substances with metal ions and hydrous oxides / M.Schinitzer, S.U.Khan – *Humic substances in the environment* ed. – Marcel Dekker – N.Y.: Pergamon Press, 1972. – P. 203-252.
168. Sereda, J. Climate warming and the onset of salinization: rapid changes in the limnology of two northern plains lakes / J.Sereda et al. // *Limnologica*. – 2011. – V. 41. – P. 1-9.
169. Skjelkvåle, B.L. Mountain lakes; sensitivity to acid deposition and global climate change / B.L.Skjelkvåle, R.F.Wright // *Ambio*. – 1998. – V. 27. – P. 280-286.
170. Skjelkvåle, B.L. Recovery from Acidification in European Surface Waters: A View to the Future / B.L.Skjelkvåle et al. // *AMBIO*. – 2003. – V. 32. – P. 170 – 175.
171. Skjelkvåle, B.L. Trends in surface water acidification in Europe and North America (1989-1998) / B.L.Skjelkvåle, J.L.Stoddard, T.Andersen // *Water, Air and Soil Pollut.* – 2001. – V. 130. –P. 787-792.
- S172. Smith, V.H. Low nitrogen to phosphorus ratios favour dominance by blue-green algae in lake phytoplankton / V.H.Smith // *Science*. – 1983. – V. 221. – P. 669–671.
173. Smith, V.H. The nitrogen and phosphorus dependence of algal biomass in lakes: an empirical and theoretical analysis / V.H.Smith // *Limnol. Oceanogr.* – 1982. – V. 23. – P. 1248-1255.
174. Spry, D.J. Zn influx across the isolated, perfused head preparation of the rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in hard and soft water / D.J.Spry, C.M.Wood // *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* – 1985. – V. 42. – P. 2206-2215.
175. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater / L.S.Clesceri, A.E.Greenberg, A.D.Eaton – 20th Edition – Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999. – 2462 p.
176. Stockner, J.G. Cultural oligotrophication: causes and consequences for fisheries resources / J.G.Stockner, E.Rydin, P.Hyenstrand // *Fisheries*. – 2000. – V. 25. – N. 5. – P. 7-14.

177. Stoddard, J.L. Assessment of nitrogen leaching at ICP-waters sites (Europe and North America) / J.L.Stoddard, T.S.Traaen, B.L.Skjelkvale // *Water, Air and Soil Pollut.* – 2001. – V. 130. – P. 781-786.
178. Stoddard, J.L. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe / J.L.Stoddard et al. // *Nature.* – 1999. – V. 401. – P. 575-578.
179. Stumm, W. *Aquatic chemistry* / W.Stumm, J.J.Morgan – N.-Y.: Wiley and Sons, 1981. – 780 p.
180. Stumm, W. Trace metals in natural waters: difficulties of interpretation arising from our ignorance of their speciation / W.Stumm, H.Bilinski – *Advances in water pollution research.* New York: Pergamon Press, 1979. – P. 39-49.
181. Sullivan, T.J. *Aquatic Effect of Acid Deposition* / T.J.Sullivan – Levis Publishers. Boca Buton, Fl. 2001. – 540 p.
182. The 12 year report: Acidification of Surface Water in Europe and North America; Trends, biological recovery and heavy metals – NIVA-Report SNO 4208/2000. – ICP Water report 52/2000. ISBN 82-577-3827-1. – 115 p.
183. Thorsten, A. *Freshwater Acidification in Sweden in the 20<sup>th</sup> Century* / A.Thorsten – Published by Department of Environmental Assessment Swedish University for Agricultural Sciences. Uppsala. Sweden. 1998.
184. Tilman, D. Phytoplankton community ecology: the role of limiting nutrients / D.Tilman, S.S.Kilham, P.Kilham // *Ann. Rev. Ecol. Syst.* – 1982. – V. 13. – P. 349–372.
185. Tuovinen, J.P. Impact of Sulphur Dioxid Sources in the Kola Peninsula on Air Quality in Northern Europe / J.P.Tuovinen et al. // *Atmospheric Environment.* – 1993. – V. 27A. – P. 1379-1395.
186. Turekian, K.K. Distribution of elements in some major units of the earth's crust / K.K.Turekian, K.H.Wedepohl // *Bull. Geol. Soc. Am.* – 1961. – V. 72. – 175 p.
187. Vollenweider, R.A. Advances in defining critical loading levels for phosphorous in lake eutrophication / R.A.Vollenweider // *Met. Ins. Ital. Jdrobion.* – 1979. – V. 33. – Ch. 8, 9. – P. 53-83.
188. Wang, W. Ammonium photoproduction from aquatic humic and colloidal matter / W.Wang et al. // *Aquatic Geochemistry.* – 2000. – V. 6. – P. 275-292.
189. Wigington, P.J. Comparison of episodic acidification in Canada, Europe and the United States / P.J.Wigington T et al. // *Environment Pollution.* – 1992. – V. 78. – P. 29-35.
190. Wilander, A. Recovery from eutrophication: experiences of reduced phosphorus input to the four largest lakes of Sweden / A.Wilander, G.Persson // *Ambio.* – 2001. – V. 30. – N. 8. – P. 475-485.
191. Wright, R.F. Experimental Verification of Episodic Acadification of Freshwaters by Sea Salts / R.F.Wright et al. // *Nature.* – 1988. – V. 334. – P. 422-424.

192. Wright, R.F. Role of climate change recovery of acidified surface water / R.F.Wright, P.J.Dillon // Hydrol. Earth System Sci. – 2008. – V. 12. – P. 333-335.

193. Wu, L. Review of 15 years research on ecotoxicology and remediation of land contaminated by agricultural drainage sediment rich in selenium / L.Wu // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2004. – V. 57. – P. 257-269.

194. Xu, M. Status of element emission in a coal combustion process: a review / M.Xu et al. // Fuel Processing Technology. – 2003. – V. 85. – P. 215-237.